

SÉRIE A, n° 283
N° D'ORDRE : 307

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Simonne GRATEAU

Licenciée ès Sciences
Ingénieur-Chimiste

1^{re} THÈSE. — Étude de quelques éthers Σ -cétoniques et de leurs produits de cyclisation.

2^e THÈSE. — Dispersion rotatoire des mélanges.

Soutenues le 2 février 1934, devant la Commission d'examen

Président : M. BLAISE.

Examineurs : { M. DARMOIS.
M^{me} RAMART-LUCAS.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1934

SÉRIE A, n° 283
N° D'ORDRE : 307

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Simonne GRATEAU

Licenciée ès Sciences
Ingénieur-Chimiste

1^{re} THÈSE. — Étude de quelques éthers Σ -cétoniques et de leurs produits
de cyclisation.

2^e THÈSE. — Dispersion rotatoire des mélanges.

Soutenues le 2 février 1934, devant la Commission d'examen

Président : M. BLAISE.

Examineurs : { M. DARMOIS.
 { M^{me} RAMART-LUCAS.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.
	H. LEBESGUE.	E. GOURSAT.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.
	A. LEDUC.	GUILLET.
	EMILE PICARD.	PÉCHARD.
	RÉMY PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET.	T	Electrotechnique générale.	G. BRUHAT.	Physique.
G. BERTRAND.	T	Chimie biologique.	E. DARMOIS.	Physique.
M ^{me} P. CURIE.	T	Physique générale.	A. DEBIERNE.	Radioactivité.
M. CAULLERY.	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	A. DUFOUR.	T Physique (P. C. N.).
G. URBAIN.	T	Chimie générale.	L. DUNOYER.	Optique appliquée.
Emile BOREL.	T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. N.).
L. MARCHIS.	T	Aviation.	M. JAVILLIER.	Chimie biologique.
Jean PERRIN.	T	Chimie physique.	L. JOLEAUD.	Paléontologie.
H. ABRAHAM.	T	Physique.	ROBERT-LÉVY.	Zoologie.
E. CARTAN.	T	Géométrie supérieure.	H. MOUTON.	Chimie physique.
M. MOLLIARD.	T	Physiologie végétale.	F. PICARD.	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE.	T	Physiologie générale.	Henri VILLAT.	T Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT.	T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	Ch. JACOB.	T Géologie.
A. COTTON.	T	Physique.	P. PASCAL.	T Chimie minérale.
J. DRACH.	T	Analyse supérieure.	M. FRÉCHET.	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FAURY.	T	Physique.	E. ESCLANGON.	T Astronomie.
Charles PÉREZ.	T	Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	Chimie organique.
Léon BERTRAND.	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN.	T Mécanique physique et expérimentale.
E. BLAISE.	T	Chimie organique.	FOCH.	Mécanique expérimentale des fluides.
R. LESPIEAU.	T	Théories chimiques.	PAUTHENIER.	Physique (P. C. N.).
P. PORTIER.	T	Physiologie comparée.	De BROGLIE.	T Théories physiques.
E. RABAUD.	T	Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.	Optique appliquée.
P.-A. DANGEARD.	T	Botanique.	P. JOB.	Chimie générale.
V. AUGER.	T	Chimie appliquée.	LABROUSTE.	Physique du Globe
M. GUICHARD.		Chimie minérale.	PRENANT.	Zoologie.
Paul MONTEL.	T	Mécanique rationnelle.	VILLEY.	Mécanique physique et expérimentale.
P. WINTREBERT.	T	Anatomie et histologie comparées.	BOHN.	Zoologie (P. C. N.).
L. BLARINGHEM.	T	Botanique.	COMBES.	Sciences naturelles (P.C.N.).
O. DUBOSQ.	T	Biologie maritime.	GARNIER.	Mécanique rationnelle.
G. JULIA.	T	Mécanique analytique.	PÉRES.	Mécanique des fluides.
C. MAUGUIN.	T	Minéralogie.	HACKSPILL.	Chimie (P. C. N.).
A. MICHEL-LÉVY.		Pétrographie.	LAUGIER.	Physiologie générale.
H. BÉNARD.	T	Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.	Technique Aéronautique.
A. DENJOY.	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	M. CURIE.	Physique (P. C. N.).
L. LUTAUD.	T	Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD.	T Hautes températures.
Eugène BLOCH.	T	Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.	Mathématiques.
			GAULT.	Chimie (P. C. N.).
			CROZE.	Physique.
			DUPONT.	Chimie (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire... D. TOMBECK.



A MON CHER MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR E.-E. BLAISE

*Témoignage respectueux et profondé-
ment reconnaissant.*

A MES PARENTS

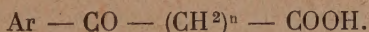
Expression de ma très grande affection.

Étude de quelques éthers Σ -cétoniques et de leurs produits de cyclisation

Introduction.

On ne connaît pas jusqu'ici de méthode pratique pour la préparation des acides cétoniques de formule générale $\text{Ar} - \text{CO} - (\text{CH}_2)^n - \text{COOH}$. Les corps de cette forme, qu'on trouve dans la littérature, ont été obtenus pour la plupart comme produits accessoires de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS appliquée aux dichlorures de diacides (1) ; à côté de la dicétone, produit principal de la réaction, on isole toujours une petite quantité d'acide cétonique $\text{Ar} - \text{CO} - (\text{CH}_2)^n - \text{COOH}$ correspondant à la condensation du carbure benzénique avec une seule des fonctions chlorure d'acide.

Nous avons pensé que la réaction de FRIEDEL et CRAFTS appliquée aux chlorures éthers d'acides bibasiques pourrait permettre d'accéder aisément aux acides cétoniques de formule générale :



Ces chlorures éthers d'acides bibasiques sont maintenant d'une préparation facile à partir des acides éthers que la méthode de FOURNEAU et SABETAY permet d'obtenir simplement. En condensant le chlorure-éther adipique successivement avec le benzène, le toluène et le paraxylène, dans des conditions convenables, en pré-

1) AUGER, *Ann. Phys. Chim.*, 6^e série, 22, 1891, p. 289 ; ETAIX, *Ann. Phy. Chim.*, 7^e série, 9, 1896, p. 356 ; BAUER, *Ann. Phys. Chim.*, 9^e s., 1-2-1914, p. 394.

sence de chlorure d'aluminium, nous avons obtenu les δ -benzoyl, δ -paratoluy, δ -paraxyloyl valérates d'éthyle avec des rendements voisins de 80 %.

Par réduction de la fonction cétone du δ -benzoyl valérate d'éthyle, on a un moyen simple d'obtenir l'éther ε -phényl-caproïque dont la préparation est jugée jusqu'ici assez laborieuse. La méthode de CLEMMENSEN (1) convient particulièrement dans ce cas ; BORSCHÉ (2) l'a déjà appliquée à l'éther δ -benzoyl-valérique mais il obtint un éther phényl-caproïque bouillant mal et souillé de produits non saturés. En modifiant les conditions opératoires et en opérant sur une plus grande quantité de matière première, nous avons obtenu un éther phényl-caproïque bouillant bien et un acide homogène qui a cristallisé.

MM. BLAISE et KOEHLER (3) ont démontré que, dans la série grasse, sous l'influence de l'éthylate de sodium les éthers ε -cétoniques se cyclisent très facilement pour donner des acidyl-cyclopentanones. Ces corps sont des β -dicétones et, par suite, possèdent un hydrogène acide remplaçable par le sodium ; par condensation avec les iodures alcooliques, ils fournissent des α - α -alcoyl-acidyl-cyclopentanones, dont la chaîne cyclique s'ouvre sous l'influence des alcalis pour donner les sels alcalins des acides ε -cétoniques δ -alcoylés.

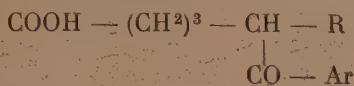
Ces auteurs ayant obtenu une alcoylation totale et une ouverture de chaîne facile, nous avons appliqué leur méthode aux produits arylés que nous possédions. La cyclisation des éthers δ -aroyl-valériques en acidyl-cyclopentanones s'est faite simplement et avec un très bon rendement ; mais l'alcoylation des produits cyclisés a été plus difficile et l'ouverture ultérieure du noyau qui nous

1) CLEMMENSEN B., t. 46, p. 1837.

2) BORSCHÉ, *Deutsch. Chem. Ges.*, B. 52, 1919, p. 2084.

3) BLAISE et KOEHLER, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 5, 1909, p. 681 ; 4^e série, t. 7, 1910, p. 710.

aurait permis d'accéder aux acides cétoniques de formule générale

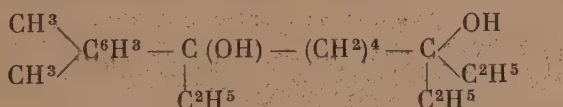


ne nous a pas donné de résultats favorables.

A notre connaissance, l'étude des condensations des dérivés organomagnésiens sur les éthers cétoniques n'a pas été faite pour les positions supérieures à γ .

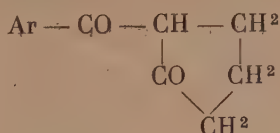
Il nous a semblé intéressant d'étudier l'action des dérivés organo-magnésiens d'une part, sur les éthers δ -aroyl-valériques et, d'autre part, sur les acidyl-cyclopentanones qui en dérivent par cyclisation.

Comme on pouvait s'y attendre, les éthers δ -aroyl-valériques qui sont des éthers ϵ -cétoniques réagissent normalement avec les dérivés organomagnésiens. La fonction cétone et la fonction éther-sel sont l'une et l'autre transformées en fonction alcool tertiaire et le produit de la condensation magnésienne est le glycol de formule



Nous avons étudié les condensations des dérivés organo-magnésiens avec les acidyl-cyclopentanones dans l'intention de comparer l'activité fonctionnelle des deux groupements carbonyles contenus dans ces corps.

Ces acidyl-cyclopentanones de formule générale



sont en effet des β -dicétones très dissymétriques.

On sait depuis longtemps que les propriétés des fonctions peuvent être notablement modifiées sous l'influence des radicaux voisins mais l'étude comparative des pro-

priétés de deux mêmes groupements fonctionnels contenus dans une molécule dissymétrique n'a été faite que rarement.

L'étude des corps à fonctions multiples a été réalisée le plus souvent sur des molécules symétriques.

Il en est ainsi en particulier pour les β -dicétones. Les nombreux auteurs qui ont étudié les condensations de ces corps avec le réactif de GRIGNARD ont utilisé des β -dicétones symétriques. Comme conclusion d'un important travail critique, dont nous reparlerons longuement dans la quatrième partie du présent mémoire, KOHLER et ERICHSON (1) ont montré que les β -dicétones, non alcoylées, mono ou di-alcoylées sur le groupe méthylénique qui sépare les deux carbonyles, tout en consommant deux molécules de réactif organo-magnésien, donnent naissance à des corps provenant de la transformation normale d'un seul carbonyle en fonction alcool tertiaire. La deuxième molécule d'organo-magnésien est utilisée, soit à énoiser l'autre carbonyle, soit à transformer les produits de coupure qui compliquent généralement la réaction. Il est probable que les deux fonctions cétones entrent en jeu l'une et l'autre suivant les deux processus réactionnels, mais comme la molécule est symétrique, ils donnent naissance aux mêmes produits de condensation.

En ce qui concerne l'étude des β -dicétones dissymétriques, nous pouvons citer le travail de LESER (2) qui condensa l'iodure de méthyl-magnésium avec deux acidyl-cyclohexanones isomères, cas assez voisin des nôtres. LESER (nous reviendrons ultérieurement sur ses résultats) a constaté que l'acétyl-4-diméthyl-4-1-cyclohexanone-3 ne réagit pas sur l'iodure de méthyl-magné-

1) KOHLER et ERICHSON, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 53, p. 230, 1^{er} juin 1931.

2) LESER, *Comptes Rendus*, t. 149, p. 1080, 1909.

sium. Dans le cas de la β -dicétone isomère, l'acétyl-2-diméthyl-1-1-cyclohexanone-3, un seul carbonyle, celui qui appartient au noyau cyclohexane, est transformé en alcool tertiaire, tandis que le carbonyle extérieur reste inerte quel que soit l'excès de dérivé organo-magnésien utilisé.

Les deux aryol-cyclopentanones que nous avons étudiées possèdent l'une et l'autre un carbonyle dans la chaîne fermée du cyclopentane ; l'autre carbonyle étant au voisinage immédiat du radical arylé. Leur mode d'action vis-à-vis du bromure d'éthyl-magnésium est cependant très différent. Tandis que les deux groupements cétoniques de la toluyl-cyclopentanone sont doués d'une même activité réactionnelle, il nous a été impossible dans le cas de la para-xyloyl-cyclopentanone de faire entrer en jeu le carbonyle voisin du noyau paraxylène.

*
* *
*

L'exposé de notre travail comprend 5 parties.

Dans la *première partie*, nous décrivons la préparation des matières premières que nous avons utilisées : δ -benzoyl, δ -para-toluyl et δ -para-xyloyl-valérate d'éthyle.

Dans la *seconde*, nous relatons la préparation de l'acide ϵ -phényl-caproïque à partir du δ -benzoyl-valérate d'éthyle.

La *troisième partie* se rapporte à la cyclisation des éthers δ -aroyl-valériques et à l'alcoylation des acidyl-cyclopentanones qui en résultent.

Dans la *quatrième partie*, la plus importante, nous exposons l'étude des condensations organo-magnésiennes que nous avons réalisées sur les éthers ϵ -cétoniques, et sur les α -acidyl-cyclopentanones qui en dérivent par cyclisation.

Enfin, dans une *cinquième partie*, nous avons rassem-

blé les préparations de quelques produits, déjà connus, qui nous ont été nécessaires au cours de notre travail ; ces préparations nous ont permis de faire quelques remarques intéressantes.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne, sous la direction de notre savant maître, M. le Professeur E. BLAISE. Grâce à ses conseils éclairés et à son appui bienveillant, nous avons pu exécuter ce travail. Nous sommes heureux de lui témoigner ici notre profonde et respectueuse gratitude.

D'autre part, nous remercions bien sincèrement Mademoiselle MONTAGNE, chef de travaux, pour tous les encouragements, les conseils et l'aide bienveillante qu'elle nous a prodigués au cours de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des matières premières.

Généralités.

C'est à partir de l'acide adipique que nous avons préparé les éthers ϵ -cétoniques qui nous ont servi de matière première.

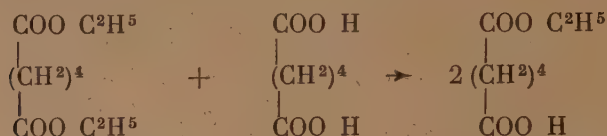
Pour la préparation des trois éthers ϵ -cétoniques que nous décrirons, le produit de départ est le chlorure-éther adipique. Ce corps avait été déjà préparé par MM. BLAISE et KOEHLER (1) par action du chlorure de thionyle sur l'éther-acide adipique. Il distille très bien, sans brunir et sans se décomposer, à 117-118° sous 9 mm. et nous l'obtenons avec un rendement théorique.

L'acide-éther adipique est maintenant un corps très accessible si on le prépare par la méthode de FOURNEAU et SABETAY (2), c'est-à-dire en chauffant à 250° un mélange équimoléculaire d'acide et de diéther adipiques. Comme l'indiquent ces auteurs, on isole dans cette préparation, à côté du monoéther, une quantité notable de diacide et de diéther inaltérés sur lesquels on peut recommencer l'opération de manière à transformer intégralement le diéther et le diacide en monoéther. Nous avons trouvé que, à chaque expérience, seule-

1) BLAISE et KOEHLER, *Bull. Soc. Chim. France* (4), 7, p. 219, 1910.

2) FOURNEAU et SABETAY, *Bull. Soc. Chim. France* (4), 43, p. 859, 1928.

ment, 50 % du diéther mis en œuvre est transformé en monoéther adipique suivant la réaction :



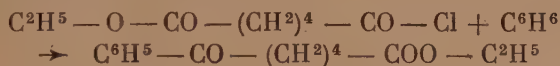
Le diéther adipique a été préparé par la méthode de VAN RYSELBERGE (1). L'adipate d'éthyle est obtenu avec un rendement de 92 % et bout à 127° sous 13 mm.

1) VAN RYSELBERGE, *B. Soc. Chim.*, 1926, p. 312,

I. — Préparation du ϵ -benzoyl-valérate d'éthyle.

Cet éther avait été déjà obtenu par BAUER (1) en éthérifiant par l'alcool éthylique, en présence d'acide chlorhydrique gazeux sec, l'acide cétonique formé comme produit secondaire dans la préparation du di-benzoyl-1-4-butane. Nous l'avons préparé très simplement en condensant dans des conditions convenables le benzène et le chlorure-éther adipique en présence du chlorure d'aluminium.

On a donc la réaction :



On traite une molécule de chlorure-éther adipique par 7 molécules 5 de benzène déthiophéné et 2 molécules de chlorure d'aluminium. Pour avoir un bon rendement, il importe d'employer du chlorure d'aluminium rigoureusement anhydre et très finement pulvérisé. On introduit le chlorure d'aluminium dans un ballon à 4 tubulures permettant l'agitation mécanique, l'introduction du chlorure-éther adipique, le dégagement gazeux chlorhydrique et la lecture de la température de réaction. On recouvre immédiatement le chlorure d'aluminium de benzène sec et l'on agite mécaniquement la masse. On introduit alors, à l'aide d'une ampoule à brome, une quantité de chlorure d'acide-éther suffi-

1) BAUER, *Ann. Phys. et Chimie*, 9^e série, 1-2-1914, p. 394.

sante pour que la température du produit de réaction atteigne 35 à 40°; dès qu'elle dépasse 40°, on entoure le ballon de glace et on règle l'addition de nouvelles portions de chlorure de telle façon que la température se maintienne aux environs de 40°. L'introduction du chlorure doit être assez rapide car nous avons remarqué que si la réaction est menée trop lentement le rendement final en éther benzoyl-valérique est abaissé. L'introduction de 62 gr. de chlorure demande environ une demi-heure. On chauffe ensuite le ballon au bain-marie vers 35-40° jusqu'à cessation du dégagement gazeux et jusqu'à ce que toute odeur de chlorure d'acide ait disparu, ce qui demande généralement 1/2 heure.

On laisse alors refroidir et l'on verse le liquide jaune orangé sur de la glace pilée additionnée d'acide chlorhydrique. On décante la solution benzénique rose saumon qui se forme. On la lave avec un peu d'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium à 15 %. Après l'avoir séchée sur le sulfate de sodium, on chasse le benzène au bain-marie, dans le vide, et l'on distille le résidu obtenu.

On obtient ainsi le δ -benzoyl-valérate d'éthyle avec un rendement de 80 %. Ce corps bout à 164° sous 3 mm. et cristallise à température ordinaire. Il est extrêmement soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène. Il se dissout dans l'éther de pétrole à température ordinaire mais, refroidi dans la glace, il donne un solide blanc cristallisé fondant à 26°5-27°; BAUER (1) obtenait, par cristallisation au sein de l'alcool, des paillettes fondant à 30°-30°5, BAUER ne signale aucun dérivé solide de cet éther α -cétonique et il ne nous pas été possible d'en obtenir.

En saponifiant cet éther par la potasse alcoolique,

1) BAUER, *Ann. Phys. et Chimie*, 9^e série, 1-2-1914, p. 395.

nous avons obtenu l'acide δ -benzoyl-valérique fondant à 71° ; BAUER (1) indique 78° ; BORSCHÉ et WOLLEMAN (2) $70-72^{\circ}$, NAMETKIN et BRUSSOFF (3) $77-78^{\circ}$ comme point de fusion de ce corps.

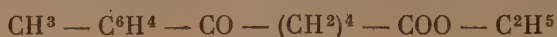
L'acide δ -benzoyl-valérique donne une semicarbazone de point de fusion 183° en accord avec ce qu'ont indiqué NAMETKIN et BRUSSOFF.

1) BAUER, *Ann. Phys. Chim.*, 9^e série, 1-2-1914, p. 395.

2) BORSCHÉ et WOLLEMAN, *B.* 45 (3), 1912, p. 3716.

3) NAMETKIN et BRUSSOFF, *B.* 56, 1923, 2, p. 1806.

II. — Préparation du δ -p-toluyl-valérate d'éthyle.



En condensant le toluène avec le chlorure-éther adipique et le chlorure d'aluminium anhydre, nous nous attendions à trouver deux éthers cétoniques isomères pour lesquels les deux H en ortho et para par rapport au groupement CH^3 contenu dans le toluène seraient entrés en réaction. Cependant, nous n'avons isolé qu'un seul éther cétonique. Les divers dérivés qu'il nous a fournis : acide, semi carbazone et oxime de l'acide et, d'autre part l'oxydation permanganique de cet éther cétonique, ne permettent pas de douter de son homogénéité. La condensation avec le chlorure d'aluminium anhydre donne naissance exclusivement au δ -para-toluyl-valérate d'éthyle.

On opère exactement comme dans la condensation avec le benzène en ayant soin d'utiliser du toluène redistillé et rigoureusement sec. La condensation est plus rapide que dans le premier cas, mais le rendement est abaissé de 80 à 75 % et on trouve un peu plus de résine à la distillation.

On obtient un produit de point d'ébullition : $E = 205-206^\circ$ sous 15 millimètres, qui cristallise en fines paillettes de point de fusion brut $= 37^\circ$. Il est soluble dans l'alcool, l'éther de pétrole et l'éther. Recristallisé dans un mélange d'eau et d'alcool, il fond à 44° .

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1576.

Poids de CO^2 : 0,4288. Poids d' H^2O : 0,1213.

Trouvé C % : 72,52 ; H % : 8,6.

Calculé pour $C^{15}H^{20}O^3$; C % : 72,58 ; H % : 8,06.

Cet éther, pas plus que le δ -benzoyl-valérate d'éthyle ne donne de dérivé de la fonction cétonique.

Saponification. — On chauffe au bain-marie, à reflux, pendant 4 heures, 10 gr. de δ -toluyl-valérate d'éthyle avec 4 gr. 5 de potasse en solution aqueuse à 10 %. On a eu soin d'homogénéiser avec de l'alcool. Après 4 heures de chauffage on chasse complètement l'alcool au bain-marie dans le vide et l'on reprend le résidu par l'eau et l'éther. Tout l'éther cétonique ayant déjà été saponifié, rien ne passe en solution éthérée. Après avoir acidifié la solution aqueuse, un précipité abondant blanc apparaît que l'on redissout dans l'éther. On sèche alors cette solution éthérée sur le sulfate de sodium ; on en chasse l'éther ; le résidu cristallise et fond brut à 145° . Après une cristallisation dans l'eau et l'alcool, il se présente en fines paillettes blanches de point de fusion $F = 147^{\circ}$.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1488.

Poids de CO^2 : 0,3895. Poids de H^2O : 0,1005.

Trouvé C % : 71,1 ; H % : 7,35.

Calculé pour $C^{13}H^{16}O^3$; C % : 70,91 ; H % : 7,27.

Titrage :

Poids de substance : 0,2550 ; $NaOH, \frac{N}{10}$: 11 cme. 4.

Poids moléculaire trouvé : 223.

Calculé pour $C^{13}H^{16}O^3$: 220.

SEMICARBAZONE DE L'ACIDE p-TOLUYL-VALÉRIQUE.

On dissout d'une part 1 gramme d'acide dans 0 gr. 6 de carbonate de potassium additionné d'un peu d'eau

(soit 12 molécule de carbonate de potassium pour une molécule d'acide afin d'obtenir le sel de potassium de l'acide) et d'autre part 0 gr. 8 de chlorhydrate de semicarbazone dans 0 gr. 6 de carbonate de potassium additionné de très peu d'eau. Lorsqu'on réunit les deux solutions limpides et claires, un précipité blanc apparaît immédiatement ; c'est l'acide toluyl-valérique remis en liberté que l'on a identifié par son point de fusion. On ajoute alors de l'alcool pour dissoudre ce précipité et on abandonne la solution pendant trois jours. Au bout de ce temps, des cristaux commencent à se former. On laisse alors évaporer l'alcool à l'air à température ordinaire ; peu à peu, en même temps que l'alcool s'évapore, le précipité disparaît. Lorsqu'il ne reste plus d'alcool on acidifie la solution aqueuse restante par l'acide chlorhydrique au 1/3. Un précipité abondant apparaît que l'on essore. Par lavage à l'eau, on le sépare du chlorure de potassium formé et on le sèche. On obtient ainsi, avec un rendement théorique, la semicarbazone de l'acide toluyl-valérique qui fond brut à 185 et à 194° après cristallisation dans l'alcool.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,1428.

Volume d'azote : 19 cmc. 1 à 22°.

Pression lue : 761,2 à 20°.

Trouvé N % : 15,04.

Calculé pour $C^{14}H^{19}O^3N^3$; N % : 15,16.

OXIME DE L'ACIDE p-TOLUYL-VALÉRIQUE.

On chauffe 10 heures au bain-marie 1 gr. d'acide 0 gr. 5 de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 gr. de potasse en solution aqueuse. Le chauffage terminé on étend d'un peu d'eau et l'on reprend à l'éther pour séparer le produit qui aurait pu échapper à la réaction. On

acidifie alors par l'acide chlorhydrique au $\frac{1}{5}$ la solution aqueuse décantée. Le précipité blanc formé est extrait à l'éther. La solution étherée séchée sur le sulfate de sodium et distillée abandonne, avec un rendement intégral, l'oxime cherchée. C'est un corps homogène soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther, insoluble à froid et à chaud dans l'éther de pétrole. Il fond brut à 102° et, recristallisé dans le toluène, donne des prismes fondant à 105° .

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,2665.

Volume d'azote : 13 cmc. 2 à 23° . Pression lue : 761,2 à 20° .

Trouvé N % : 5,75.

Calculé pour $C^{13}H^{17}O^3N$; N % : 5,95.

OXYDATION DE L'ÉTHER p-TOLUYL-VALÉRIQUE.

Les divers dérivés que nous venons de décrire sont homogènes, ce qui montre que la condensation de FRIEDEL s'est effectuée sur une position unique que l'oxydation permanganique de l'éther toluyyl-valérique permet de déterminer.

Le groupement CH^3 du noyau toluénique peut être fixé en position ortho ou para par rapport au groupement carbonyle. Si nous avons affaire à l'éther ortho-toluyyl-valérique l'oxydation permanganique nous permettra d'obtenir l'acide ortho-phtalique comme produit d'oxydation et dans l'autre cas nous obtiendrons de l'acide téréphtalique. (Si nous étions en présence d'un mélange des deux isomères possibles, nous aurions les deux acides facilement identifiables.)

L'expérience montre que le produit de condensation est uniquement formé d'éther para-toluyyl-valérique.

Il faut 9 oxygènes pour oxyder complètement une mo-

lécule d'éther toluyl-valérique en tenant compte de l'oxydation de l'alcool éthylique formé lors de l'opération. Nous utiliserons donc en milieu alcalin 6 molécules de permanganate de potassium, c'est-à-dire, pour 10 gr. d'éther, 760 cmc. d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à 5 %. On chauffe au bain-marie le mélange d'éther toluyl-valérique avec le tiers de la solution oxydante auquel on ajoute 20 gr. de potasse dissoute dans un peu d'eau. Au bout de deux heures, la masse est décolorée. On ajoute alors le reste du permanganate de potassium par petites fractions successives de manière à suivre la marche de l'oxydation. Lorsque 800 cmc. de la solution de permanganate à 5 %, sont introduits, une légère coloration rose persiste après un chauffage de 1 h. 1/2 ce qui indique la fin de l'oxydation. On décolore le mélange à l'aide de quelques gouttes d'une solution de métabisulfite de potassium à 10 % et on essore à chaud le bioxyde de manganèse formé.

La solution aqueuse est alors acidifiée par l'acide chlorhydrique au 1/3. Il apparaît immédiatement un précipité abondant que l'on essore et qu'on lave à l'eau.

Ce corps est repris par l'alcool qui en dissout une certaine quantité et laisse un résidu insoluble qu'on sépare par essorage.

Cet acide, insoluble dans l'alcool, peut être de l'acide ortho ou téréphtalique. On sait que l'acide orthoptalique est aisément caractérisé par sa transformation en anhydride. Nous avons donc chauffé notre acide insoluble avec un excès d'anhydride acétique au bain-marie bouillant pendant 2 heures puis à feu nu pendant le même temps. On n'observe aucune dissolution dans l'anhydride acétique et après refroidissement on retrouve intégralement, par essorage, l'acide mis en œuvre ; ce n'est donc pas de l'acide orthoptalique.

Nous l'avons alors transformé en éther diméthylrique qui permet de caractériser l'acide téréphtalique. L'acide

essoré de la solution acétique est lavé à l'alcool et séché. 0 gr. 9 de cet acide sont chauffés au bain-marie avec 30 cmc. d'alcool méthylique et 5 cmc. d'acide sulfurique à 50 %. Après cinq heures de chauffage, la solution abandonne par refroidissement de fines paillettes que l'on essore et qui ont pour point de fusion brut $F = 135^{\circ}$. On fait recristalliser le produit dans l'alcool méthylique et l'on obtient de jolies paillettes brillantes fondant à 140° . Le mélange de cet éther diméthylique avec le téréphtalate de méthyle synthétique fond également à 140° .

Il en résulte que l'acide obtenu par oxydation permanganique de l'éther δ -toluyl-valérique est l'acide téréphtalique.

Le produit acide provenant de l'oxydation, passé en solution alcoolique, se dépose par évaporation; on sépare ainsi un produit solide, souillé d'un peu d'huile et fondant brut à 127° . Ces cristaux sont solubles à froid dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, insolubles à froid et solubles à chaud dans le toluène et le benzène, enfin complètement insolubles dans l'éther de pétrole. On les fait recristalliser dans le benzène et l'on obtient des cristaux fondant à 147° . Nous retrouvons ainsi une certaine quantité d'acide toluyl-valérique provenant de la saponification par la potasse de l'éther toluyl-valérique qu'on a soumis à l'oxydation permanganique. On a identifié cet acide par le point de fusion du mélange avec l'acide provenant de la saponification directe qu'on a décrit plus haut. Un dosage d'acidité confirme cette identification.

Titration :

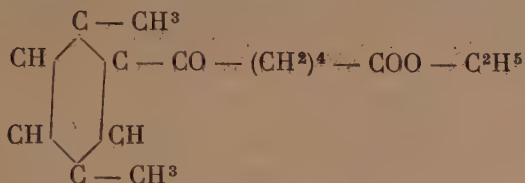
Poids de substance : 0,0524 ; $\text{NaOH} \frac{N}{10} : 2 \text{ cmc. } 4.$

Poids moléculaire trouvé : 218.

Calculé pour $\text{C}^6 \text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CO} - (\text{CH}^2)^4 - \text{COO H} \end{array} : 220.$

Puisque, dans l'oxydation permanganique de l'éther δ -toluyl-valérique, nous n'avons pas trouvé la moindre trace d'acide orthophtalique, c'est que la condensation du chlorure éther adipique sur le toluène a donné naissance exclusivement à l'éther toluyl-valérique en position para.

III. — Préparation de l'éther δ -p-xyloyl-valérique.



On condense encore selon la même méthode, le chlorure éther adipique avec le paraxylène en présence du chlorure d'aluminium. Il importe d'utiliser du paraxylène rigoureusement sec et exempt des isomères ortho et méta. Nous avons donc refroidi le paraxylène, à l'abri de l'humidité, et nous avons essoré à basse température les cristaux formés. Dans ces conditions, le paraxylène cristallise tandis que ses isomères restent liquides. Le produit solide ainsi séparé a été finalement distillé pour éliminer les traces d'eau qu'il pouvait contenir.

La condensation s'effectue de la même manière que dans le cas du benzène en ayant la précaution d'accélérer un peu la vitesse d'agitation car le chlorure d'aluminium imprégné de paraxylène a une tendance à se coller aux parois de l'appareil. La solution obtenue après la condensation est moins colorée que dans le cas du benzène. On verse le produit de réaction sur un mélange de glace et d'acide chlorhydrique; on décante et on lave la solution xylénique avec un peu d'eau puis avec une solution de carbonate de sodium. Après l'avoir séchée, sur le sulfate de sodium, on en chasse le paraxylène en chauffant au bain-marie dans le vide puis le résidu est distillé.

On obtient avec un rendement de 75 % un liquide sirupeux, incolore, bouillant à 202° sous 12 mm. Alors que ses homologues inférieurs cristallisaient, celui-ci s'est montré rebelle à tout essai de cristallisation.

Analyse :

Combustion. Poids de la substance : 0,1806.

Poids de CO² : 0,4872. Poids d'H²O : 0,1315.

Trouvé C % : 73,27 ; H % : 8,14.

Calculé pour C¹⁶H²²O³ ; C % : 73,28 ; H % : 8,39.

Cet éther, pas plus que ses homologues inférieurs, ne donne de dérivé solide de la fonction cétonique.

SAPONIFICATION DE L'ÉTHÉR δ-PARA-XYLOYL-VALÉRIQUE.

5 grammes d'éther sont saponifiés avec 5 gr. de potasse en solution alcoolique. On opère comme on l'a indiqué pour la préparation de l'acide toluyl-valérique et l'on obtient, avec un rendement intégral, un acide qui cristallise immédiatement. Il est facilement soluble dans tous les solvants organiques, éther anhydre, alcool, chloroforme, benzène, acétate d'éthyle et acétone. On le fait cristalliser dans quelques gouttes d'éther de pétrole en refroidissant ; on obtient des prismes de point de fusion F = 60°.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1713.

Poids de CO² : 0,4496. Poids d'H²O : 0,1203.

Trouvé C % : 71,69 ; H % : 7,81.

Calculé pour C¹⁴O³H¹⁸ ; C % : 71,88 ; H % : 7,69.

SEMICARBAZONE DE L'ACIDE XYLOLY-VALÉRIQUE.

Cette semicarbazone a été préparée exactement comme nous l'avons indiqué pour la semicarbazone de

l'acide toluyl-valérique ; on l'obtient avec un rendement intégral. Elle fond à 183° ; elle est insoluble dans l'éther et cristallise dans l'alcool.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0 gr. 169.

Volume d'azote : 22 cmc. 75 à 15° .

Pression lue : 760,4 à 20° .

Trouvé N % : 15,66.

Calculé pour $C^{13}H^{21}O^3N^3$; N % : 15,73.

OXIME DE L'ACIDE p-XYLOYL VALÉRIQUE.

On chauffe pendant plusieurs heures 1 gr. d'acide avec 0 gr. 5 de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 gr. de potasse en solution aqueuse. Au bout de ce temps, on acidifie par l'acide chlorhydrique au $\frac{1}{3}$ et l'on reprend à l'éther le précipité formé. La solution éthérée abandonne après évaporation de l'éther une huile très visqueuse qui finit par se prendre en une masse blanche. Le rendement est presque théorique.

On fait recristalliser le produit obtenu fondant à 105° dans un mélange d'eau et d'alcool ; le point de fusion de l'oxime s'élève alors à 120° .

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,2561.

Volume d'azote : 12 cmc. 45 à 23° .

Pression lue : 761,2 à 20° .

Trouvé : N % : 5,44.

Calculé pour $C^{14}O^3H^{19}N$; N % : 5,62.

DEUXIÈME PARTIE

Préparation de l'acide ϵ -aryl-caproïque à partir du δ -aroyl-valérate-d'éthyle.

Introduction.

Nous avons cherché à réduire sélectivement le carbonyle du δ -aroyl-valérate d'éthyle, d'une part en $\text{CH}(\text{OH})$ et d'autre part en CH^2 . Pour atteindre le but proposé il était nécessaire de faire un choix judicieux des réducteurs à employer afin de laisser intacte la fonction éther-sel.

On sait que le sodium et l'alcool absolu, qui sont utilisés généralement pour réduire le carbonyle cétone en fonction alcool secondaire, provoquent aussi l'hydrogénation des fonctions éthers-sels. Nous avons donc essayé de réduire la fonction cétone du δ -benzoyl-valérate d'éthyle en utilisant la méthode à la planure de zinc et chlorure de platine en solution alcaline que MM. BLAISE et KOEHLER (1) ont mise au point pour la préparation de l'acide ϵ -oxy-n-caprylique, à partir de l'acide δ -propionyl-n-valérique ; mais nos expériences n'ont donné aucun résultat satisfaisant.

Nous avons cherché alors à transformer exclusivement le CO du δ -Benzoyl-valérate d'éthyle en CH^2 .

La méthode de réduction au zinc amalgamé et à

1) BLAISE et KOEHLER, *Bull. Soc. Chim. France* (4), 7, 1910, p. 412.

l'acide chlorhydrique, due à CLEMMENSEN (1) convient particulièrement pour réduire en CH_2 la fonction cétone du δ -benzoyl-valérate d'éthyle car elle ne réduit pas la fonction éther-sel. BORSCHÉ (2) l'a déjà appliquée à l'éther δ -benzoyl-valérique mais l'éther phényl-caproïque qu'il obtint était souillé de produits non saturés. BORSCHÉ n'avait à sa disposition que de petites quantités de δ -benzoyl-valérate d'éthyle préparé par éthérification de l'acide benzoyl-valérique formé comme produit secondaire dans la préparation de la diphenyl-hexane-1-6-dione-3.

En chauffant 9 gr. d'acide benzoyl-valérique pendant 24 heures en présence de zinc amalgamé et d'acide chlorhydrique ordinaire, BORSCHÉ isole un produit acide coloré en brun, fortement résineux, mais, qui tout de même après avoir été éthérifié, fournit une huile incolore bouillant de 172 à 178° sous 18 mm. L'acide correspondant qu'il obtient bout de 206 à 208° sous 30 mm. ; il réduit le permanganate de potassium et ne se prend pas en masse par refroidissement.

Ayant de grandes quantités de δ -benzoyl-valérate d'éthyle à notre disposition, nous avons repris l'étude de BORSCHÉ (3) et nous avons obtenu un éther phényl-caproïque bouillant bien et un acide qui cristallise et que nous considérons comme homogène. Pour cela, nous avons modifié les conditions opératoires.

Préparation de l'acide ε -phényl-caproïque à partir du δ -benzoyl-valérate d'éthyle.

Le zinc est tout d'abord nettoyé en le chauffant au bain-marie avec une solution de soude à 10 %. On le

1) CLEMMENSEN, *B. Chim. G.*, 46 p. 1837.

2) BORSCHÉ, *B.* 52, 1919, 2, p. 2083.

3) BORSCHÉ et WOLLEMAN, *B.* 45, 3, 1912, p. 3713.

lave ensuite très soigneusement à l'eau distillée puis on le met en contact pendant deux heures environ avec une solution de chlorure mercurique à 5 % (on emploie 80 cmc. de cette solution pour amalgamer 40 gr. de zinc). Pendant tout le temps de l'opération, il faut avoir soin d'agiter fréquemment de façon que le dépôt noirâtre qui aurait tendance à se coller au zinc se détache et tombe au fond du ballon. On obtient ainsi du zinc amalgamé très brillant. Lorsque l'opération est terminée on jette la solution aqueuse et, sans laver, dans le ballon qui contient le zinc, on introduit l'éther cétonique et l'acide chlorhydrique, puis de l'alcool à 95° pour avoir une solution homogène. L'acide chlorhydrique doit être mis en grand excès par rapport au zinc car, en présence d'alcool, il donne du chlorure d'éthyle qui se dégage au cours de la réaction.

L'opération qui nous a donné les meilleurs résultats est la suivante :

Dans un ballon contenant 195 gr. de zinc amalgamé, on introduit 36 gr. de benzoyl-valérate d'éthyle, 450 gr. d'acide chlorhydrique pur de densité 1,21 et 390 cmc. d'alcool à 95°. On adapte un réfrigérant à reflux et le mélange est chauffé à vive ébullition, à feu nu, aussi longtemps qu'on aperçoit un dégagement d'hydrogène. Le liquide doit être vigoureusement brassé par le gaz qui se dégage et pour que le dégagement gazeux ne se ralentisse pas, on ajoute de temps en temps, par le réfrigérant de petites quantités d'acide chlorhydrique neuf (6 fois 50 cmc.) L'opération a duré neuf heures.

On distille alors soigneusement l'alcool au bain-marie, sous un vide de 40 à 50 mm. de mercure et l'on reprend le résidu par l'eau et l'éther ; la solution éthérée, séparée de la solution aqueuse contenant le chlorure de zinc formé, est séchée sur le sulfate de sodium ; on chasse l'éther, et l'on obtient un résidu liquide de 33 gr. 2 (rendement théorique) mobile et fai-

blement coloré qu'on éthérifie immédiatement. Nous avons trouvé, en effet, d'accord avec BORSCHÉ, que le point d'ébullition de l'éther est plus fixe que celui de l'acide.

A cet effet, on chauffe au bain-marie, pendant cinq heures, les 33 gr. 2 de produit brut avec 135 cmc. d'alcool et 15 cmc. d'acide sulfurique. L'alcool est ensuite chassé au bain-marie dans le vide et l'on reprend le résidu par l'eau et l'éther. La solution éthérée est lavée au carbonate de sodium.

1. La solution carbonatée, acidifiée par l'acide sulfurique, abandonne, après une nouvelle extraction à l'éther, 0 gr. 7 de produits acides ayant échappé à l'éthérification.

2. La solution éthérée, après lavage au carbonate, est séchée sur le sulfate de sodium. Après avoir chassé l'éther on obtient 26 gr. de produit que l'on rectifie.

La distillation commence à 156° sous 12 mm. et on recueille quelques gouttes jusqu'à 161° sous 12 mm. La presque totalité du produit, 20 gr. 5, passe de 162 à 164° sous 12 mm., puis on sépare 3 gr. 1 de queue bouillant de 165 à 167° sous 12 mm. et il reste 1 gr. de résidu. On obtient donc l'éther bouillant de 162 à 164° sous 12 mm. avec un rendement de 62%. Il réduit nettement le permanganate, mais nous a cependant donné à l'analyse des pourcentages en C et H correspondant bien à ceux de l' ϵ -phényl-caproate d'éthyle.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0 gr. 2015.

Poids de CO_2 : 0,5635.

Poids d' H_2O : 0,1717.

Trouvé C% : 76,27 ; H% : 9,4.

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}^2$; C% : 76,36 ; H% : 9,1.

On saponifie cet éther pour obtenir l'acide ϵ -phényl-caproïque. Dans cette intention, on le chauffe trois heures

au bain-marie, à reflux, avec 25 gr. de potasse en solution alcoolique. La solution se colore en jaune rougeâtre. On chasse ensuite l'alcool avec soin et l'on reprend par l'eau et l'éther.

Les 16 gr. 5 d'acide libérés de la solution potassique fournissent à la rectification 14 gr. 6 bouillant de 186 à 188° sous 11 mm. et environ 2 gr. de résidu résineux. On obtient donc l'acide ε -phényl-caproïque avec un rendement de 50 % à partir du δ -benzoyl-valérate d'éthyle mis en réaction. Cet acide se solidifie par refroidissement et fond à + 11° et bien qu'il réduise le permanganate, il est sensiblement homogène car il fournit presque quantitativement un anilide et un paratoluïde que nous décrirons plus loin.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1875 gr.

Poids de CO² : 0,5150.

Poids d'H²O : 0,1474.

Trouvé C % : 74,91 ; H % : 8,4.

Calculé pour C¹²H¹⁶O² ; C % : 75,00 ; H % : 8,33.

Dosage :

Poids de substance : 0 gr. 0968.

Volume de Na OH $\frac{N}{10}$: 4 cmc. 9.

Poids moléculaire trouvé : 199.

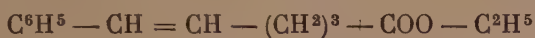
Poids moléculaire calculé pour C¹²H¹⁶O² : 192.

L'acide ε -phényl-caproïque de BORSCHÉ (1) ne se prenait pas en masse par refroidissement et restait encore huileux après saturation par l'hydrogène en présence de palladium colloïdal. Il bouillait alors à 206-208° sous 30 mm. Pour l'acide phényl-caproïque,

1) BORSCHÉ, *Deutsch. Chem. Ges. Ber.*, 52, 1919, p. 2084.

von BRAUN (1) indique le point d'ébullition 180-190° sous 17 mm. et pour l'éther 161-168° sous 13 mm.

Les propriétés réductrices de l'éther ϵ -phényl-caproïque vis-à-vis du permanganate de potassium pourraient être dues à la présence d'une petite quantité d'éther non saturé :



(contenant 77,06 % de carbone et 8,25 % d'hydrogène) que l'analyse ne permet pas de déceler. Nous avons soumis cet éther à l'hydrogénation catalytique et constaté que 10 gr. absorbent en trois heures 100 cmc. d'hydrogène en présence d'oxyde de platine. Cette faible absorption correspond au maximum à une teneur en produits non saturés de 10 %, si l'on ne tient pas compte des légères fuites de l'appareil et de l'hydrogénation partielle du catalyseur. Cependant, après hydrogénation catalytique, l'éther ϵ -phényl-caproïque ne décolore plus le permanganate. Nous considérons l'éther-phényl-caproïque que nous avons obtenu initialement comme sensiblement homogène puisqu'il fournit un acide cristallisable, lequel donne des dérivés cristallisés, avec un rendement presque théorique.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE ϵ -PHÉNYL-CAPROÏQUE.

L'acide ϵ -phényl-caproïque, obtenu par saponification de l'éther avant hydrogénation catalytique, fournit avec un rendement de 95 % un anilide et un paratoluide.

Anilide.

On chauffe pendant trois heures et demie à feu nu, 1 gr. d'acide ϵ -phényl-caproïque $\text{C}^6\text{H}^5 - (\text{CH}^2)^5 - \text{COOH}$ avec

1) VON BRAUN, *Deutsch. Chem. Ges. Ber.*, 44, 1917, p. 2867.

0 gr. 8 d'aniline (soit une molécule d'acide pour une molécule et demie d'aniline). On reprend ensuite la masse par l'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on essore le précipité formé. Ce produit a un point de fusion brut de 75°. Après recristallisation dans le benzène additionné d'éther de pétrole, son point de fusion s'élève à 80°. Cet anilide encore légèrement coloré, est chauffé en solution benzénique avec du noir animal; après avoir filtré, on précipite par l'éther de pétrole et l'on obtient de très jolies paillettes blanches fondant encore à 80°.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0 gr. 0822.

Volume d'azote : 4 cmc. à 14°.

Pression lue : 743,9 mm. à 14°.

Trouvé N : 5,3 %.

Calculé pour $C^6H^5 - (CH^2)^5 - CO - NH - C^6H^5$; N : 5,24 %.

Paratoluide.

On chauffe pendant 3 heures à feu nu dans un tube à essai avec une toute petite flamme, 1 gr. d'acide ϵ -phényl caproïque et 0 gr. 8 de paratoluidine (soit une molécule et demie pour une molécule d'acide). On reprend ensuite l'ensemble par l'acide chlorhydrique au 1/3. Il se forme un précipité brun que l'on essore, on obtient ainsi 1 gr. 4 de solide fondant à 69°. On le fait recristalliser dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole en présence de noir animal. Il se présente alors en fines aiguilles blanches de point de fusion $F = 78^\circ$.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0 gr. 2779.

Volume d'azote : 10 cmc. 3 à 15°.

Pression lue : 759 à 17°.

Trouvé N % : 4,3.

Calculé pour $C^{19}H^{23}ON$; N % : 4,27.

Chlorure de l'acide ε -phényl-caproïque.

Le chlorure de thionyle est sans action sur l'acide ε -phényl-caproïque ; le pentachlorure de phosphore, employé sans solvant, fournit un produit coloré qui passe à 192° sous 13 mm. et laisse un gros résidu de distillation. Après une rectification, on obtient le chlorure $C^6H^5-(CH^2)^5-CO-Cl$ passant à 162° sous 14 mm. point d'ébullition qui correspond à celui qu'indique von BRAUN (1).

Dosage de chlore (VOLHARDT) :

Poids de substance : 0,4978 ; $NO^3Ag \frac{N}{10}$: 16 cmc.

Trouvé Cl % : 11,41.

Calculé pour $C^{12}H^{16}OCl$; Cl % : 11,43.

1) Von BRAUN, B. 45, 1912, p. 2183.

TROISIÈME PARTIE

Cyclisation des éthers ϵ -cétoniques et alcoylation des cyclopentanones obtenues.

Introduction.

La cyclisation des éthers ϵ -cétoniques a été réalisée dans la série grasse par MM. BLAISE et KOEHLER (1) sous l'influence de l'éthylate de sodium.

MM. BLAISE et KOEHLER ont démontré que, sous l'influence de l'éthylate de sodium les éthers ϵ -cétoniques gras se cyclisent avec la plus grande facilité pour donner des α -acidyl-cyclopentanones. Ces corps sont des β -dicétones et possèdent un atome d'hydrogène acide remplaçable par le sodium. Le dérivé sodé de ces corps, réagissant sur l'iodure d'éthyle et, en général, sur un iodure alcoolique, conduit donc à une α - α -alcoyl-acidyl-cyclopentanone. Enfin sous l'influence des alcalis, ces α - α -alcoyl-acidyl-cyclopentanones s'ouvrent très facilement pour donner naissance aux sels alcalins des acides ϵ -cétoniques- δ -alcoylés.

En réalité, MM. BLAISE et KOEHLER ont tout d'abord éprouvé une certaine difficulté à alcoyler les α -acidyl-cyclopentanones. Cela vient de ce que, sous l'influence de l'éthylate de sodium en présence d'alcool, la chaîne

1) BLAISE et KOEHLER, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 5, 1909, p. 681 ; 4^e série, t. 7, 1910, p. 221 et 710.

s'ouvre avec autant de facilité qu'elle se ferme ; dans ces conditions on obtient donc un mélange difficile à fractionner d'éthers cétoniques alcoylé et non alcoylé. Autrement dit, lorsque l'alcoylation du dérivé sodé de la dicétone (obtenu par addition d'éthylate de sodium) est effectuée en milieu alcool absolu, il y a alcoylation partielle et ouverture totale de telle sorte qu'une notable portion de la dicétone cyclique s'ouvre avant d'être alcoylée. MM. BLAISE et KOEHLER ont obtenu une alcoylation totale de la β -dicétone de la manière suivante. Le dérivé sodé de l' α -acidyl-cyclopentanone est obtenu par addition de ce dernier corps à l'éthylate de sodium refroidi à 0° ; l'alcool est ensuite chassé dans le vide à la plus basse température possible vers 20-25° et sur le résidu solide on fait agir l'iodure alcoolique à reflux pendant plusieurs heures. L'action de la potasse caustique aqueuse sur l' α - α -alcoyl-acidyl-cyclopentanone ainsi obtenue la transforme aisément à froid en sel alcalin d'un acide ϵ -cétonique- δ -alcoylé.

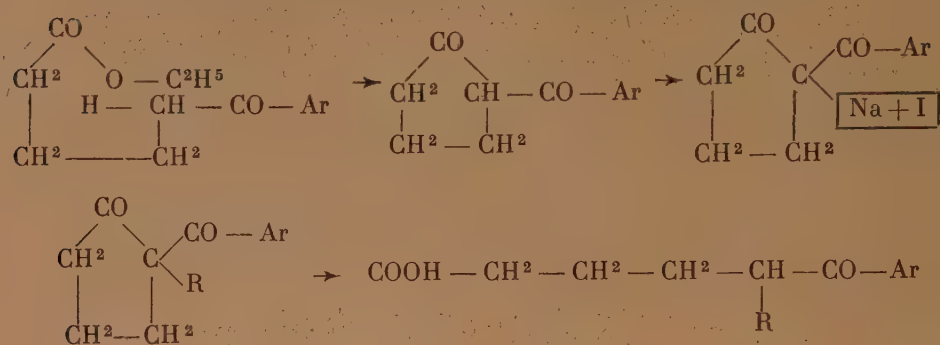
Nous avons appliqué la méthode de MM. BLAISE et KOEHLER aux éthers ϵ -cétoniques alicycliques que nous avons préparés. La cyclisation des éthers benzoyl, toluyl et xyloyl-valériques en benzoyl, toluyl, xylol-cyclopentanones se fait très facilement et avec un très bon rendement sous l'influence de l'éthylate de sodium.

BAUER (1) avait déjà transformé le δ -benzoyl-valérate d'éthyle en benzoyl-cyclopentanone grâce à l'amidure de sodium.

Nous avons essayé ensuite d'alcoyler ces aroyl-cyclopentanones dans l'intention d'obtenir, après ouverture du cycle, les acides ϵ -cétoniques- δ -alcoylés dont on ne connaît jusqu'ici aucun exemple dans la série aromatique.

1) BAUER, *Ann. Phys. Chim.*, 9^e série, 1-2-1914, p. 394.

Le schéma suivant indique la suite des opérations :



Malheureusement, malgré les essais répétés que nous avons faits, nous avons rencontré de grandes difficultés à la fois pour l'alcoylation et l'ouverture du cycle des composés alcoylés. La méthode qui a fourni à MM. BLAISE et KOEHLER d'excellents résultats dans la série grasse a donné de très mauvais rendements dans l'alcoylation de nos aroyl-cyclopentanones. Cependant en préparant le sel de sodium de nos dicétones en l'absence d'alcool et en réalisant la butylation au sein de l'uréthane éthylique, bon solvant du dérivé sodé, nous sommes arrivée à obtenir des produits d'alcoylation avec un rendement acceptable.

Mais, si la butyl-benzoyl-cyclopentanone que nous avons préparée, correspond bien à la composition centésimale attendue, la di-semicarbazone qu'elle nous a fournie, lors d'un premier essai, n'a pu être reproduite ; enfin, la grande résistance qu'elle présente à l'ouverture du cycle sous l'influence des alcalis est très surprenante.

Nous avons constaté que l'alcoylation de la xyloyl-cyclopentanone est accompagnée d'une ouverture partielle de la chaîne, avant et après butylation. Labutyl-xyloyl-cyclopentanone que nous avons préparée contient 65 % de produit cyclique et 35 % d'un mélange d'éthers xyloyl-valérique et butyl-xyloyl valérique.

En effet, l'acide cétonique auquel elle donne naissance sous l'action de la potasse alcoolique ne cristallise pas et fournit avec un rendement faible la semicarbazone de l'acide butyl-xyloyl-valérique.

Devant des résultats aussi peu encourageants, nous n'avons pas essayé d'alcoyler la toluyyl-cyclopentanone.

CHAPITRE I.

I. — Cyclisation du benzoyl-valérate-d'éthyle en benzoyl-2-cyclopentanone-1.

BAUER (1) a cyclisé le benzoyl-valérate d'éthyle en présence d'amidure de sodium. Nous avons réalisé la cyclisation de cet éther grâce à l'éthylate de sodium suivant la méthode de MM. BLAISE et KOEHLER (2).

On emploie les proportions théoriques d'une molécule d'éthylate alcalin pour une molécule d'éther cétonique.

On commence par préparer du sodium pulvérisé ; pour cela on chauffe à feu nu dans un ballon de pyrex 7 gr. 8 de sodium recouvert d'une petite couche de toluène sec. Quand le métal est fondu, on éteint la flamme, on bouche le ballon et on l'agite très énergiquement 3 ou 4 fois de haut en bas. Le sodium est divisé en particules d'autant plus petites que l'agitation est plus énergique ; on laisse refroidir, on décante le toluène et on le remplace par un peu d'éther absolu en quantité suffisante pour former une couche de 1/2 cm. environ au-dessus du sodium. On adapte alors un réfrigérant et on ajoute peu à peu, dilué dans l'éther absolu, l'alcool absolu correspondant au poids de sodium pulvérisé (15 gr. 6 d'alcool dans 18 gr. d'éther). La réaction est assez lente et au bout de 3 heures, il ne se dégage plus d'hydrogène. On est alors en possession d'une suspension d'éthylate de sodium

1) BAUER, *Ann. Phys. Chim.*, 9^e série, 1-2-1914, p. 394.

2) BLAISE et KOEHLER, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 7, 1910, p. 712.

pulvérulent dans l'éther. On ajoute ensuite en une fois tout l'éther cétonique $C^6H^5 - CO - (CH^2)^4 - COO - C^2H^5$ (72 gr.) dilué dans son poids d'éther absolu. On agite énergiquement, la masse jaunit d'abord puis brunit et au bout de 5 minutes la réaction se manifeste par un échauffement qui fait refluer l'éther. Au bout de 10 minutes d'agitation, le dérivé sodé de la cétone cyclisée se précipite. On continue à agiter vivement. Tout se prend en une masse blanche faiblement jaunâtre qu'on laisse reposer 3 heures. On traite ensuite avec précaution le produit de réaction par un excès d'acide sulfurique à 20 % refroidi à 0° et recouvert d'une légère couche d'éther.

On obtient ainsi l' α -benzoyl-cyclopentanone avec un rendement de 95 %. Ce corps bout à 142° sous 3 mm., colore en rouge le perchlorure de fer et donne une di-semicarbazone qui, par projection sur le bloc Maquenne, fond à 223° ainsi que l'indique BAUER (1).

II. — Cyclisation du δ -p-toluyl-valérate d'éthyle en p-toluyl-2-cyclopentanone-1.

Nous avons opéré comme dans le cas du benzoyl-valérate d'éthyle. La réaction se fait aussi vite ; elle débute 5 minutes après l'introduction de l'éther cétonique et après un quart d'heure d'agitation, il y a prise en masse totale. Après avoir laissé reposer quelques heures on traite par l'acide sulfurique à 20 % refroidi et l'on décante la solution étherée que l'on sèche sur le sulfate de sodium. On distille après avoir chassé l'éther, et l'on obtient la toluyl-cyclopentanone de point d'ébullition 194-195° sous 15 mm., avec un rendement de 93 %.

1) BAUER, *Ann. Phys. Chim.*, 9^e série, 1-2-1914, p. 394.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0 gr. 2308.

Poids d'eau : 0,1462. Poids de CO_2 : 0,6504.

Trouvé C % : 76,98 ; H % : 7,08.

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{O}_2\text{H}^{14}$; C % : 77,2 ; H % : 6,93.

Cette p-toluy1-2-cyclopentanone-1-colore en rouge violacé le perchlorure de fer et donne des dérivés caractéristiques :

SEL DE CUIVRE.

On agite 2 gr. de dicétone avec un excès d'acétate de cuivre en solution aqueuse. Après avoir laissé en contact 48 heures on obtient un précipité gris de 2 gr. 3 que l'on essore. On le fait recristalliser dans l'alcool. Il se présente alors en cristaux agglomérés verts n'ayant pas de point de fusion net.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1169 gr.

Poids du CO_2 : 0,2860. Poids d' H_2O : 0,063.

Poids de Cu O : 0,0207.

Trouvé C % : 66,72 ; H % : 6,02 ; Cu % : 13,6.

Calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{28}\text{O}^4\text{Cu}$; C % : 66,73 ; H % 5,98 ; Cu % : 13,58.

SEL DE MAGNÉSIUM.

La méthode indiquée par MM. BLAISE et KOEHLER (1) ne donnant pas de résultats satisfaisants, nous nous sommes adressée à la méthode de M. MAVRODIN (2).

1) BLAISE et KOEHLER, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 7, p. 710.

2) A. MAVRODIN, Thèse de doctorat, Paris, 1928, p. 39 et J. DECOMBE, Thèse de doctorat, Paris, 1932, p. 14. *Ann. Phys. Chim.*, t. 18, p. 94, 1932.

On prépare une solution aqueuse contenant 95 gr. de chlorure de magnésium, 80 gr. de chlorure d'ammonium et 170 gr. d'ammoniaque. On complète avec de l'eau le volume total à 500 cmc.; 250 cmc. de cette solution (1 atome gr. de Mg) correspondent à une molécule-gramme d'éther cétonique.

4 gr. de p-toluy1-2-cyclopentanone-1 sont additionnés de 6 cmc. de la solution précédente (soit 20 % en excès). Immédiatement, un précipité visqueux se dépose au fond du récipient. On laisse en contact une journée, puis on triture la masse avec un peu d'alcool méthylique. Immédiatement il se forme un précipité blanc que l'on essore et lave à l'alcool méthylique bouillant. Le sel de magnésium ainsi obtenu, insoluble dans tous les solvants, même à chaud, fond à 120°, il est très légèrement coloré en jaune.

Analyse :

Combustion. Poids de la substance : 0,2232.

Poids de CO² : 0,572.

Poids d'H²O : 0,1260.

Poids de MgO : 0,020.

Trouvé C % : 69,89 ; H % : 6,31 ; Mg % : 5,37.

Calculé pour C²⁶H²⁸O⁴ Mg, H² O ; C % : 69,9 ; H % : 6,27 ; Mg % : 5,44.

PYRAZOL.

On traite 2 gr. de toluy1-cyclopentanone par 1 gr. 7 d'hydrate d'hydrazine. Il se forme un précipité jaune que l'on reprend par l'eau et qu'on essore.

Le solide ainsi séparé, soluble dans l'alcool à froid, est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole. Malgré des cristallisations répétées, le pyrazol reste coloré en jaune et fond à 145°.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,1523 gr.
Volume d'azote à 15° : 18 cmc. 75.
Pression lue : 761,1 mm. à 18°.
Trouvé N % : 14,32.
Calculé pour $C^{13} H^{14} N^2$; N % : 14,14.

DI-SEMICARBAZONE.

On traite 2 gr. de p-toluy-2-cyclopentanone-1 par 3 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 1 gr. 9 de carbonate de potassium en solution aqueuse concentrée. On ajoute de l'alcool pour homogénéiser ; il se forme de suite un précipité que l'on essore et qu'on lave à l'eau pour éliminer le chlorure de potassium qu'il peut contenir. La di-semicarbazone obtenue est insoluble dans tous les solvants organiques ; elle se forme avec un rendement théorique. Elle fond, en se décomposant, à 210° au bloc maquenne (point de fusion instantanée).

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,1043 gr.
Volume d'azote : 24,1 cmc. à 20°.
Pression lue : 764,8 mm. à 19°.
Trouvé N % : 26,39.
Calculé pour $C^{15} O^2 N^6 H^{20}$; N % : 26,58.

III. — Cyclisation du δ -p-xyloyl-valérate d'éthyle
en para-xyloyl-2-cyclopentanone-1.

Le mode opératoire est celui qu'on a utilisé pour la cyclisation des benzoyl et totuyl-valérates d'éthyle mais la réaction est plus lente que dans les cas précédents.

Nous avons remarqué que, dans la cyclisation de l'éther xyloyl-valérique, on a avantage à ajouter une plus grande quantité de solvant surtout lorsqu'on met

en réaction une assez grosse quantité de xyloyl-valérate d'éthyle. La prise en masse n'a alors généralement plus lieu mais l'on améliore le rendement en produit cyclisé. On obtient ainsi avec un rendement de 94 %, la paraxyloyl-2-cyclopentanone-1 de point d'ébullition $E = 181^{\circ}$ sous 15 mm.

Par repos prolongé, le produit se prend en une masse compacte soluble dans tous les solvants organiques. On le fait recristalliser dans un mélange d'eau et d'alcool. Il fond alors à 56° . La paraxyloyl-2-cyclopentanone-1 colore le perchlorure de fer en rouge.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0 gr. 1812.

Poids de CO_2 : 0,5176.

Poids d' H_2O : 0,1981.

Trouvé C % : 77,9 ; H % : 7,51.

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{O}_2$; C % : 77,77 ; H % : 7,4.

DÉRIVÉS DE LA p-XYLOYL-2-CYCLOPENTANONE-1.

Sel de cuivre.

On agite 2 gr. de dicétone avec un excès d'acétate de cuivre en solution aqueuse. Il se précipite immédiatement des feuillettes grisâtres insolubles dans l'alcool absolu à froid, légèrement solubles à chaud. On les fait recristalliser dans l'alcool absolu bouillant et l'on obtient des cristaux gris vert.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1286.

Poids de CO_2 : 0,3180. Poids d' H_2O : 0,0789.

Poids de Cu O : 0,018.

Trouvé C % : 67,45 ; H % 6,8 ; Cu % : 12,16.

Calculé pour $\text{C}^{28}\text{H}^{37}\text{O}_4 \text{ Cu}$; C % : 67,81 ; H % : 6,45 ;

Cu % : 12,81.

SEL DE MAGNÉSIUM.

On traite 5 gr. de dicétone par 8 cmc. de la solution magnésienne précédemment décrite. On obtient un précipité huileux qui ne se solidifie pas lorsqu'on le triture avec l'alcool méthylique même dans un mélange réfrigérant. On abandonne au repos et le lendemain des cristaux se sont déposés. On les essore. Le produit obtenu est insoluble dans l'éther, le chloroforme, l'eau à chaud et à froid on le fait cristalliser au moyen de l'alcool méthylique bouillant. Le corps obtenu cristallise avec une molécule d'eau et fond à 170° en se décomposant.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,2307 gr.

Poids de CO² : 0,6003.

Poids d'H²O : 0,1472.

Poids de Mg O : 0,0214.

Trouvé C % : 70,96 ; H % : 7,09 ; Mg % : 5,5.

Calculé pour C²⁸ H³² O⁴ Mg. H²O ; C % : 70,83 ; H % : 7,16 ; Mg % : 5,12.

PYRAZOL.

On traite 2 gr. de dicétone par 1 gr. 5 d'hydrate d'hydrazine à 50 %. On ajoute un égal volume d'eau et l'on agite. Après quelques jours de repos, il se dépose une huile. On ajoute alors assez d'alcool pour avoir une solution homogène et on abandonne le mélange à lui-même : un précipité légèrement coloré en jaune apparaît peu à peu. On laisse alors évaporer la solution alcoolique à l'air et le précipité d'abord imprégné d'huile devient finalement cristallin. Il a pour point de fusion brut F : 85°.

On le fait recristalliser dans l'éther de pétrole. Il fond ensuite à F : 90°.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,1456.

Volume d'azote : 16 cmc. 7, à 15°.

Pression lue : 761,1 mm. à 18°.

Trouvé N % : 13,35.

Calculé pour $C^{14}H^{16}N^2$; N % : 13,2.

DI-SEMICARBAZONE.

Lorsqu'on agite 3 gr. de dicétone avec une solution aqueuse contenant 4 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 4 gr. d'acétate de soude, il se forme une huile. On neutralise alors l'acétate de semicarbazide formé au moyen de carbonate de potassium et l'on homogénéise le tout avec de l'alcool. Au bout de 48 heures, il se forme un précipité organique que l'on essore. Il est insoluble dans tous les solvants habituels et fond à 185°.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,1002.

Volume d'azote : 21 cmc. 95 à 16°.

Pression lue : 757,7 à 16°.

Trouvé N % : 25,26.

Calculé pour $C^{16}H^{22}O^2N^6$; N % : 25,45.

CHAPITRE II.

A. — ALCOYLATION DE LA BENZOYL-2-CYCLOPENTANONE-1.

Nous avons fait divers essais de butylation ; le sel de sodium de la benzoyl-cyclopentanone étant préparé soit à partir de l'éthylate de sodium, soit à partir du sodium pulvérisé ; nous avons d'abord opéré sans solvant avec un excès d'iodure de butyle, puis en présence d'uréthane éthylique qui dissout le dérivé sodé et permet une réaction plus complète.

I. — Alcoylation en présence d'éthylate de sodium.

On opère selon la méthode de MM. BLAISE et KOEHLER (1). On ajoute peu à peu 13 gr. 4 de benzoyl-2-cyclopentanone-1 (1 molécule) dans de l'éthylate de sodium obtenu par action de 2 gr. 8 de sodium (1 molécule) sur 40 gr. d'alcool absolu et refroidi ensuite à 0°. On a une solution homogène d'aspect jaunâtre. On chasse aussitôt l'alcool par évaporation dans le vide à la plus basse température possible, c'est-à-dire vers 20 à 25°. Il reste alors dans le ballon une masse solide. On ajoute 27 gr. d'iodure de butyle soit un excès de 100 % et l'on chauffe au bain-marie bouillant pendant 5 heures. Au bout de ce

1) BLAISE et KOEHLER, *B. S.* (4), 7, 1910, p. 714.

temps, le produit ne colore plus le perchlorure de fer. On chasse alors l'iodure de butyle en excès au bain-marie dans le vide et après avoir laissé refroidir, on reprend par l'eau glacée et on épuise à l'éther. Le rendement en produit brut avant distillation est d'environ 50 %.

Après trois rectifications, on isole un produit bouillant de 198 à 200° sous 17 mm., avec un rendement de 30 % et qui paraît correspondre à la butyl-2-benzoyl-2-cyclopentanone-1 à côté d'une quantité importante de résine.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1458 gr.

Poids de CO_2 : 0,3837.

Poids d' H_2O : 0,1067.

Trouvé C % : 78,7 ; H % : 8,27.

Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$; C % : 78,68 ; H % : 8,19.

On a isolé comme tête de distillation un liquide d'odeur caractéristique passant de 100 à 102° sous 17 mm., qui, saponifié par la potasse alcoolique a fourni de l'acide benzoïque $F = 121^\circ$; c'est vraisemblablement du benzoate d'éthyle.

II. — Alcoylation

en présence d'éthylate de sodium sec pulvérulent.

Après avoir obtenu de l'éthylate de sodium pulvérulent par action de 4 gr. 2 de sodium pulvérisé sur 9 gr. d'alcool absolu en suspension dans l'éther absolu, on introduit 20 gr. de benzoyl-cyclopentanone. Alors que, dans le premier essai, on obtenait une solution homogène, cette fois, le dérivé sodé se prend en masse ce qui rend difficile une réaction complète. Cependant, après 3 heures de contact, le sel de sodium paraît terminé ; on chasse l'éther en excès, on ajoute l'iodure et l'on conti-

nue l'opération comme on l'a indiqué au paragraphe précédent. A la rectification, on trouve encore un peu de produit de tête ; le produit alcoylé, bouillant à 190° sous 12 mm. est obtenu avec un rendement de 42 %, à côté d'une résine moindre que dans l'essai précédent.

III. — Alcoylation à l'amidure de sodium.

Cet essai a été complètement décevant ; nous n'avons retrouvé à la fin de l'opération que le produit initial ouvert.

IV. — Alcoylation en faisant directement le dérivé sodé de la benzoyl-2-cyclopentanone-1.

On traite directement 4 gr. 2 de sodium pulvérisé (1 molécule) en suspension dans l'éther par 20 gr. de benzoyl-2-cyclopentanone-1 (1 molécule). On tiédit le tout au bain-marie après l'avoir laissé 48 heures au repos, à froid, à l'abri de l'humidité. Au bout de ce temps, on obtient un précipité blanc, le sodium ayant disparu presque complètement. On ajoute 40 gr. d'iodure de butyle (2 molécules), on chasse l'éther puis on chauffe au bain d'huile vers 120-130° jusqu'à neutralité, ce qui demande 9 heures environ. On chasse ensuite l'excès d'iodure au bain-marie dans le vide et après avoir laissé refroidir on reprend par l'eau glacée et l'on épuise à l'éther.

Après deux rectifications, on trouve 1 gr. de produit de tête passant vers 100° sous 15 mm. et 14 gr. 2 de produit alcoylé distillant de 190 à 192° sous 12 mm. avec un rendement de 55 %.

V. — Alcoylation en présence d'uréthane éthylique.

Dans cet essai, nous avons alcoylé la benzoyl-cyclopentanone en présence d'uréthane éthylique utilisée comme solvant.

35 gr. de benzoyl-cyclopentanone sont traités comme précédemment par 7 gr. 3 de sodium finement pulvérisé. Le dérivé sodé se fait très bien ; au bout de 24 heures, tout est pris en masse et tout le sodium a disparu. On tiédit ensuite quelques heures au bain-marie pour achever la réaction, puis on ajoute 105 gr. d'uréthane éthylique fraîchement distillée. Le dérivé sodé de la benzoyl cyclopentanone se dissout dans l'uréthane. On introduit alors 70 gr. d'iodure de butyle, on chasse l'éther au bain-marie puis on chauffe au bain métallique à 120-130° pendant 7 heures. Au bout de ce temps, le produit de réaction faiblement coloré n'est plus alcalin ; on chauffe au bain-marie dans le vide pour chasser l'iodure de butyle en excès, puis au bain métallique à 120-130° pour chasser l'uréthane.

On reprend ensuite la masse par l'eau glacée et l'éther. On obtient encore 1 gr. de produit de tête passant à 100° sous 15 mm., puis le produit alcoylé bouillant de 194 à 200° sous 15 mm. avec un rendement de 80 %. Ce produit abandonne par repos et refroidissement quelques cristaux d'acide benzoïque $F = 121^{\circ}$ que l'on sépare. Il distille ensuite à 179-198° sous 10 mm.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1622 gr.

Poids de CO_2 : 0,4674.

Poids d' H_2O : 0,1083.

Trouvé C % : 78,59 ; H % : 8,25.

Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{20}\text{O}_2$; C % : 78,68 ; H % : 8,19.

DI-SEMICARBAZONE DE LA BUTYL-BENZOYL-
CYCLOPENTANONE.

On traite 1 gr. 5 de butyl-2-benzoyl-2-cyclopentanone-1 par 1 gr. 8 de chlorhydrate de semicarbazide et 1 gr. 1 de carbonate de potassium. Après un repos de 4 jours, on obtient, avec un rendement de 55 %, un produit blanc cristallisé fondant à 215° au bloc Maquenne, insoluble dans tous les solvants organiques.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance S : 0,0648 gr.

Volume d'azote : 13 cmc. 4 à 18°.

Pression lue : 756,8 mm. à 18°.

Trouvé N : 23,59 %.

Calculé pour $C^{18}H^{26}O^2N^6$; N % : 23,46.

ESSAI D'OUVERTURE DE LA BUTYL-2-BENZOYL-2-
CYCLOPENTANONE-1.

Tandis que d'après BAUER, le cycle de la benzoyl-cyclopentanone est aisément ouvert par la potasse alcoolique à l'ébullition, la butyl-2-benzoyl-2-cyclopentanone-1 est très résistante à l'action des alcalis. Après une ébullition prolongée en présence de potasse alcoolique, nous n'avons pu isoler, en partant de 7 gr. d'alcoyl-acidyl-cyclopentanone, que 0 gr. 6 de butyl-2-cyclopentanone-1 et 0 gr. 7 d'acide benzoyl-valérianique. La majeure partie du produit s'est transformée en une masse visqueuse brunâtre, insoluble dans les alcalis, dont nous n'avons pu tirer parti.

PRODUIT ACCESSOIRE DE RÉACTION = BUTYL-2-
CYCLOPENTANONE-1.

En même temps que l'uréthane éthylique, chassée après l'alcoylation de la benzoyl-cyclopentanone, il passe un produit incolore. Par refroidissement, l'éthyl-uréthane cristallise au sein de la masse. On l'essore et on lave le précipité avec de l'éther de pétrole. Après distillation du solvant et plusieurs rectifications, on sépare un liquide bouillant à 85° sous 14 mm. qui est un mélange d'uréthane éthylique et de butyl-cyclopentanone.

En effet, si on agite plusieurs fois ce liquide avec de l'eau, l'éthyl-uréthane passe en solution aqueuse. Après avoir décanté, repris à l'éther et séché sur le sulfate de sodium, on obtient à la distillation un corps passant de 96 à 98° sous 21 mm. et ne contenant plus d'azote. C'est de la butyl-2-cyclopentanone-1 pure.

Analyse :

Combustion. Poids de substance S : 0,1632 gr.

Poids de CO_2 : 0,4612. Poids de H_2O : 0,1685.

Trouvé C % : 77,08 ; H % : 11,55.

Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}$; C % : 77,14 ; H % : 11,43.

SEMICARBAZONE DE LA BUTYL-2-CYCLOPENTANONE-1.

On traite 1 gr. de butyl-2-cyclopentanone-1 par une solution aqueuse contenant 1 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 0 gr. 6 de carbonate de potassium. On ajoute très peu d'alcool pour homogénéiser la solution. Au bout de quelques heures, la semicarbazone précipite ; on l'essore, on la reprend avec un peu d'eau qui dissout le chlorure de potassium formé. On obtient 0 gr. 7 de semicarbazone blanche, qui, après cristallisation dans l'alcool fond à 197° au bloc Maquenne.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance S : 0,094 gr.

Volume d'azote : 16,85 cmc. à 19°.

Pression lue : 757,6 mm. à 18°.

Trouvé N % : 20,95.

Calculé pour $C^{10}H^{19}ON^3$; N % : 21,32.

B. — ALCOYLATION DE LA PARA-XYLOYL-2-CYCLOPENTANONE-1

Profitant des différentes expériences faites avec la benzoyl-cyclopentanone, nous avons tout de suite réalisé l'alcoylation de la para-xyloyl-cyclopentanone en présence d'éthyl-uréthane.

2 gr. 2 de sodium pulvérisé sont traités directement par 12 gr. de dicétone en milieu étheré anhydre. La réaction de la dicétone sur le sodium est immédiate mais elle n'arrive pas à être complète ; il reste toujours un peu de sodium en suspension au sein de la masse. Après un repos de 48 heures à froid, on tiédit au bain-marie à 20-30° pendant 3 jours afin de compléter la réaction autant que possible. On ajoute alors 40 gr. d'éthyl-uréthane fraîchement distillée et on chauffe 24 heures au bain-marie à 20-30°. On chasse alors l'éther ; on introduit 24 gr. d'iodure de butyle et l'on chauffe le mélange homogène pendant 15 heures à 120-130°. Au bout de ce temps, le produit de réaction n'est que faiblement alcalin. On chasse l'iodure en excès, puis l'uréthane dans le vide et l'on reprend la masse restante par l'éther. La solution étherée est lavée avec de l'eau légèrement sulfurique. On obtient à la première distillation le produit de réaction avec un rendement de 67 % puisqu'on a 9 gr. d'un liquide bouil-

lant mal de 200 à 220° sous 15 mm. à côté de 2 gr. 5 de produit de tête passant de 180° à 200° et de 2 gr. 5 de résine. Après plusieurs rectifications, on sépare un corps distillant à 192° sous 3 mm.

Analyse :

Combustion. Poids de substance S : 0,1593.

Poids de CO² : 0,4504.

Poids de H²O : 0,1297.

Trouvé C % : 77,6 ; H : 9,04.

Calculé pour C¹⁸H²⁵O² ; C % : 78,67 ; H : 8,82.

DI-SEMICARBAZONE.

La di-semicarbazone de ce produit bouillant à 192° sous 3 mm. s'obtient avec un rendement de 62 %. Elle se sépare sous forme d'un précipité blanc qui fond brut à 180° (à côté d'une trace de produit fondant à 137°) et qui, n'étant soluble dans aucun solvant a été purifié par lavages répétés avec de l'alcool bouillant. L'analyse montre qu'on a affaire à la di-semicarbazone de la butyl-2-xyloyl-2-cyclopentanone-1 fondant à 204° par projection sur le bloc Maquenne.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance S : 0,0607 gr.

Volume d'azote : 11 cmc. 9 à 21°.

Pression lue : 754 mm. à 21°.

Trouvé N : 21,65 %.

Calculé pour C²⁰H³⁰O²N⁶ ; N : 21,75 %.

ZEISEL SUR LE PRODUIT D'ALCOYLATION.

Les résultats analytiques trop faibles pour la butyl-2-p-xyloyl-2-cyclopentanone-1 et d'autre part le rendement avec lequel s'obtient la di-semicarbazone de notre

produit d'alcoylation nous ont conduit à penser que ce corps pouvait ne pas être homogène. Nous avons supposé qu'il était formé d'un mélange d'alcoyl-acidyl-cyclopentanone et d'éther cétonique provenant de l'ouverture du cycle au cours de la réaction. Un dosage du groupe éthoxyle par la méthode de ZEIZEL nous a permis de vérifier cette hypothèse. On sait que cette méthode est basée sur la possibilité de transformer le radical éthyle du groupe C^2H^5O en iodure d'éthyle sous l'action de l'acide iodhydrique.

On a trouvé que 0 gr. 5363 de substance alcoylée correspondrait à 6 cmc. d'une solution de nitrate d'argent déci-normale. Si l'on suppose que le mélange contient de l'éther δ -butyl- δ -xyloyl-valérique de poids moléculaire 318 provenant de l'ouverture du cycle de la butyl-xyloyl-cyclopentanone, on trouve que 6 cmc. de $NO^3Ag \frac{N}{10}$ correspondent à $\frac{318 \times 6}{10000} = 0$ gr. 1908 de cet éther. La teneur du mélange en produit ouvert butylé est alors de : $\frac{0,1905 \times 100}{0,5363} = 35,5 \%$.

Le produit obtenu dans l'alcoylation serait alors formé de 35,5 % de produit butylé ouvert et de 64,5 % de butyl-xyloyl-cyclopentanone. On peut envisager aussi la présence dans le produit d'alcoylation d'une certaine quantité d'éther xyloyl-valérique provenant de l'ouverture du cycle avant alcoylation. Le même calcul que ci-dessus conduit à une teneur du mélange de 29,3 % d'éther ϵ -cétonique et 70,6 % de butyl-xyloyl-cyclopentanone.

En calculant les pourcentages analytiques correspondant à ces deux possibilités, on arrive aux nombres suivants :

$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 - (\text{CH}^3)^2 \\ \diagdown \\ \text{CO} - \text{CH} - (\text{CH}^2)^3 - \text{COO} - \text{C}^2\text{H}^5 \\ \\ \text{C}^4\text{H}^9 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 - (\text{CH}^3)^2 \\ \diagdown \\ \text{CO} - (\text{CH}^2)^4 - \text{COO} - \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$	Butyl-xyloyl cyclopentanone
— I — C % : 75,46 H % : 9,43	— II — 73,3 8,46	— III — 78,67 8,82
Mélange calculé 35,5 de I 64, 5 de III 77,52 9,03	Mélange calculé 29,3 de II 70,6 de III 77,0 8,7	Trouvé à analyse 77,6 9,04

Malgré l'accord excellent des résultats analytiques avec les conclusions tirées de la première hypothèse, il est probable que le produit d'alcoylation bouillant à 192° sous 3 mm. est un mélange des trois corps indiqués, en proportion qu'il est impossible de déterminer.

OUVERTURE DE CHAÎNE DE LA BUTYL-XYLOYL-CYCLOPENTANONE.

On traite 2 gr. 9 de butyl-xyloyl-cyclopentanone par 2 gr. 5 de potasse dissoute dans 5 gr. d'eau et 40 gr. d'alcool. Après avoir chauffé au bain-marie pendant quatre heures la solution alcoolique, on chasse l'alcool dans le vide puis l'on reprend par l'eau et l'éther. La solution éthérée n'abandonne que des traces de produits neutres. La solution aqueuse séparée de cette solution éthérée est alors acidifiée par l'acide chlorhydrique au tiers puis reprise à l'éther. Après avoir chassé l'éther on obtient un résidu de 2 gr. 4 que l'on ne peut faire cristalliser.

On essaie alors d'en faire la semicarbazone en le traitant par 1 gr. 1 de chlorhydrate de semicarbazide et 1 gr. 4 de carbonate de potassium en solution aqueuse. Après quelques jours de contact, on acidifie et reprend par l'éther. Des cristaux insolubles dans l'éther se forment en petite quantité. On les essore, on les lave soigneusement à l'éther et on les fait recristalliser dans l'alcool. Ils fondent à 158° et correspondent à la semicarbazone de l'acide δ -butyl- δ -xyloyl-valérique :

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance S. : 0,0766 gr.

Volume d'azote : 8 cmc. 4 à 22°.

Pression lue : 760,9 mm. à 20°.

Trouvé N % : 12,34.

Calculé pour $C^{19}H^{29}O^3N^3$; N % : 12,11.

La solution étherée de lavage abandonne quelques traces de cristaux de point de fusion brut $F = 127^{\circ}$ en quantité trop infime pour être étudiés.

Le rendement faible en semicarbazone de l'acide δ -butyl- δ -xyloyl-valérique, montre que l'acide cétonique d'ouverture de chaîne n'est pas homogène ; par suite au cours de l'alcoylation, il y a eu ouverture du cycle à la fois, sur la xyloyl-cyclopentanone et sur la butyl-xyloyl-cyclopentanone.

QUATRIÈME PARTIE

Action des dérivés organo-magnésiens sur les éthers δ -aroyl-valériques et les aroyl-cyclopentanones qui en dérivent.

Généralités.

I. — L'action des dérivés organo-magnésiens sur les éthers cétoniques est en général normale pour les positions autres que β (1). On peut souvent faire réagir sélectivement la fonction carbonyle et obtenir un éther-alcool tertiaire, si on fait tomber l'organo-magnésien dans l'éther cétonique comme l'a indiqué GRIGNARD. En poussant à fond la réaction on fait entrer en jeu les deux fonctions de l'éther cétonique et on obtient un glycol bitertiaire. Les éthers β -cétoniques sont purement et simplement énoisés par le réactif de GRIGNARD et échappent ainsi à une réaction ultérieure.

A notre connaissance, l'étude des condensations des dérivés organo-magnésiens sur les éthers cétoniques n'avait pas été faite pour les positions supérieures à γ . Il nous a paru intéressant d'étudier comment se comporte vis-à-vis du réactif de GRIGNARD un éther α -cétonique, l'éther δ -xyloyl-valérique.

Nous avons constaté que la fonction cétone et la fonction éther-sel de l'éther δ -xyloyl-valérique sont l'une et

1) GRIGNARD, *C. R.*, 1902, t. 135, p. 627.

sur ces corps nous a permis d'étudier comparativement l'activité réactionnelle que possèdent les deux groupements carbonyles en position β , contenus dans ces aroyl-cyclopentanones..

Nous avons donc soumis à la condensation avec le bromure d'éthylmagnésium la para-toluyl et la para-xyloyl-cyclopentanone qui sont toutes deux des dicétones β .

On sait que les cyclopentanones simples (1) traitées par les dérivés organo-magnésiens donnent exclusivement des alcoyl-1-cyclopentanols-1.

L'étude des β -dicétones au point de vue de leur condensation avec les dérivés organo-magnésiens a été faite surtout sur des dicétones symétriques du type acétylacétone ou dibenzoyl-méthane, substituées ou non sur le méthylène central.

Dans un travail critique récent, KOHLER et ERICHSON (2) ont repris les expériences de leurs prédécesseurs, NEUFVILLE et PECHMANN (3), ZELINSKY (4), ZEREWITNOFF (5), SMEDLEY (6), VORLÄNDER (7) et sont arrivés à formuler les conclusions suivantes. Deux cas sont à considérer selon qu'on part d'une dicétone simple ou bien d'une dicétone arylée.

Dans l'action du réactif de GRIGNARD sur des β -dicétones symétriques non substituées telles que le dibenzoyl-méthane et l'acétyl-acétone, l'un des carbonyles de ces dicétones réagit sous forme énolique sur une molécule de

1) ZELINSKY et collaborateurs, *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, 37, 1907, p. 625; TSCHITSCHIBABIN, *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, 45, 1913, p. 184; CHAVANNE et BECKER, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 36, 1927, p. 591.

2) KOHLER et ERICHSON, *Journ. Am. Chim. Soc.*, 53, p. 2301, 1931.

3) NEUFVILLE et PECHMANN, *Ber* 23, p. 3379, 1890.

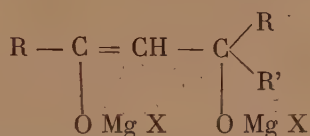
4) ZELINSKY, *Ber* 35, p. 2138, 1902.

5) ZEREWITNOFF, *Ber* 41, p. 2243, 1908.

6) SMEDLEY, *Journ. Chem. Soc.*, 97, p. 1493, 1910.

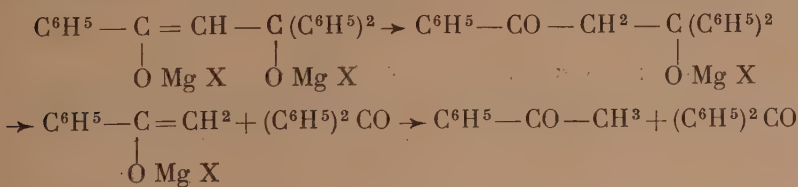
7) VORLÄNDER, *Ber* 56, p. 1136, 1923.

dérivé organo-magnésien tandis que l'autre carbonyle réagit normalement. L'action de ces deux carbonyles est simultanée ou successive suivant la façon dont on opère ; en effet si l'on ajoute peu à peu une seule molécule d'iodure de méthyl-magnésium, par exemple, à une molécule de dicétone on récupère entièrement, après hydrolyse, la dicétone initiale ; inversement, si l'on introduit une molécule de dicétone dans une molécule de réactif de GRIGNARD, on trouve, après la décomposition du complexe, une demi-molécule de cétone-alcool, à côté d'une demi-molécule de β -dicétone récupérée. En présence d'un excès de réactif magnésien $R' Mg X$, la β -dicétone est entièrement transformée en complexe :



qui n'est aucunement dédoublé au cours de la condensation.

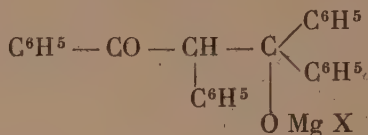
Si le complexe magnésien est hydrolysé avec précaution, on obtient uniquement la cétone-alcool qui lui correspond. En cas de réaction plus brutale, l'hydrolyse est accompagnée de réactions de coupure et on obtient finalement un mélange de cétones simples d'après le processus suivant, indiqué par les auteurs américains ;



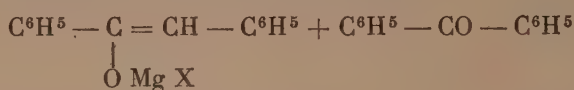
La benzophénone se forme donc seulement lors de l'hydrolyse et ne peut, par suite, fournir de triphényl carbinol.

D'après KOHLER et ERICHSON, les dicétones symé-

triques monosubstituées sur le méthylène compris entre les deux carbonyles sont très faiblement éno­lisées malgré l'accumulation de radicaux électro-négatifs dans les dicétones qu'ils étudient. Ils admettent qu'une molécule de dérivé organo-magnésien réagit d'abord normalement sur l'un des carbonyles de ces dicétones pour donner le complexe suivant :



Ce premier complexe est peu stable, la molécule se dissocie aisément de la façon suivante :



La benzophénone, mise ainsi en liberté, réagit sur une deuxième molécule d'organo-magnésien et donne naissance au triphényl-carbinol, produit final de la condensation magnésienne à côté de la cétone :



provenant, aussi après hydrolyse, du dédoublement du premier complexe.

On peut cependant éviter les réactions de coupure à condition d'ajouter le bromure de phényl-magnésium dans la dicétone à — 10°. Le produit final de réaction, après décomposition du complexe magnésien, est la cétone éthylénique provenant de la déshydratation de la cétone-alcool tertiaire d'abord formée.

La réaction de coupure pour les β-dicétones di-ary­lées est naturellement beaucoup plus facile pour les β-dicétones mono-arylées.

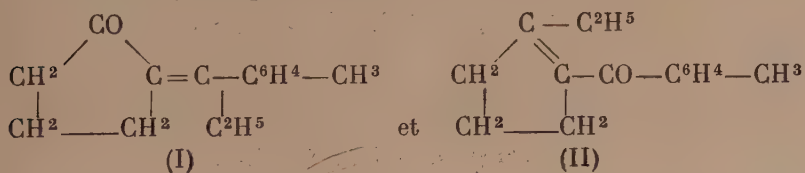
Il est assez curieux de constater que, malgré l'absence d'éno­lisation de la molécule, KOHLER et ERICHSON n'ont

pu faire entrer en réaction qu'un seul des deux carbonyles de la β -dicétone mono-arylée.

Les β -dicétones symétriques étudiées par ces auteurs sont bien différentes de nos acidyl-cyclopentanones. Nous pouvons cependant considérer ces derniers corps comme des β -dicétones mono-substituées. Nous avons trouvé que la para-toluyl-cyclopentanone se comporte plutôt comme les β -dicétones non substituées de KOHLER et ERICHSON tandis que le mode d'action de la paraxyloyl-cyclopentanone la rapproche des β -dicétones arylées.

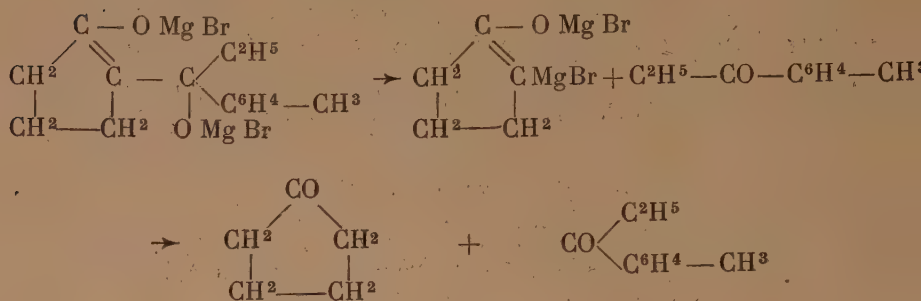
Cette anomalie confirme la pensée de KOHLER et ERICHSON : la réaction entre les β -dicétones et les dérivés organo-magnésiens n'est ni aussi simple ni aussi uniforme que le supposaient les premiers auteurs qui étudièrent ces condensations.

Lors de l'action du bromure d'éthyl-magnésium sur la paratoluyl-cyclopentanone, il y a émolisation de l'une des fonctions carbonyle qui, par suite, est soustraite à l'action du réactif de GRIGNARD, et réaction normale de l'autre fonction. Nous avons trouvé que les deux carbonyles sont sensiblement équivalents et réagissent l'un et l'autre suivant les deux processus ; par suite, une seule des fonctions cétones réagit à la fois pour se transformer en fonction alcool-tertiaire. On a donc formation de 2 cétones-alcools isomères qui se déshydratent à l'hydrolyse. Le produit final est un mélange des deux cétones éthyléniques isomères :



Nous avons observé, en outre, une réaction de coupure analogue à celle qui se produit dans le cas des dicétones symétriques non arylées lorsque l'hydrolyse du complexe magnésien est faite sans précaution.

Ici la cétone éthylénique I, peu stable, donne naissance à la méthyl-propionophénone et à la cyclopentanone formées par le mécanisme suivant, inspiré de KOHLER et ERICHSON. Une partie seulement de l'isomère I subit ce phénomène de coupure.



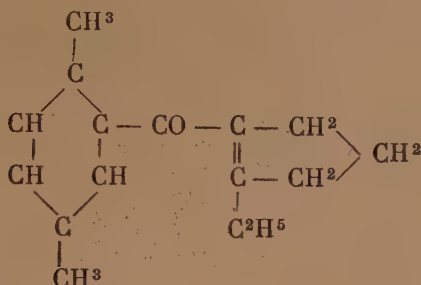
D'après le bilan de la réaction, on peut apprécier l'aptitude réactionnelle des deux carbonyles contenus dans la para-toluyyl-cyclopentanone.

Les deux cétones éthyléniques isomères I et II ont le même point d'ébullition et l'oxydation permanganique seule nous a permis d'établir la composition du mélange qu'elles forment.

En tenant compte des cétones simples, produits de coupure de l'isomère I, nous avons pu établir que les deux isomères I et II sont formés dans la condensation magnésienne en quantités égales. Nous concluons donc à l'égale activité vis-à-vis du réactif de GRIGNARD des deux carbonyles de la para-toluyyl-cyclopentanone.

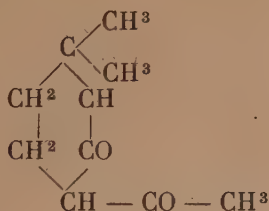
La para-xyloyl-cyclopentanone se comporte tout autrement. Tout d'abord nous avons constaté, avec surprise, que la condensation n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux ; par suite aucun des carbonyles n'est énoisé. D'autre part, le carbonyle fixé sur la chaîne cyclopentanique réagit normalement et se transforme en fonction alcool tertiaire. L'hydrolyse est accompagnée d'une déshydratation de telle sorte que le

produit final de la réaction est une seule cétone éthylénique : le para-xyloyl-2-éthyl-1-cyclopentène-1.



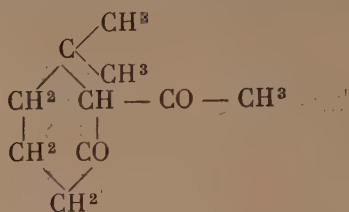
Cette cétone est homogène mais toutefois ne fournit aucun dérivé cétonique. Sa constitution a été établie par une oxydation permanganique; elle correspond à l'action exclusive du bromure d'éthylmagnésium sur le carbonyle cyclopentanique avec déshydratation ultérieure. L'autre carbonyle est complètement inerte et ne fournit aucun dérivé caractéristique de la fonction cétone. Cette inertie du carbonyle voisin du noyau xylénique ne peut être attribuée qu'à un empêchement stérique dû à la présence du radical méthyle en ortho par rapport à ce groupement carbonyle.

LESER (1) observe une inertie de même nature en étudiant l'action des dérivés organo-magnésiens sur les deux dérivés β -acétylés de la diméthyl-1-1-cyclohexanone-3, c'est-à-dire sur la diméthyl-1-1-acétyl-4-cyclohexanone-3.

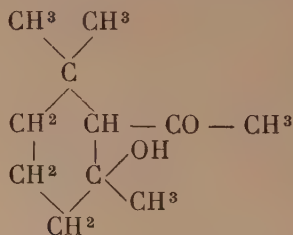


1) *C. R.*, t. 149, p. 1080, 1909.

et la diméthyl-1-1-acétyl-2-cyclohexanoné-3.



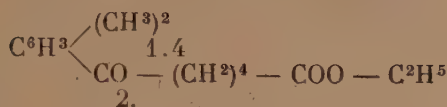
D'après LESER, l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le premier isomère ne présente aucune netteté et permet de récupérer la plus grande partie du produit initial; il est vraisemblable que cette dicétone est, quoique l'auteur ne l'indique pas, simplement énisée par le réactif de GRIGNARD et échappe ainsi à toute transformation ultérieure. Au contraire les résultats sont concluants pour le deuxième isomère. Il y a réaction exclusive du carbonyle cyclohexanique, et quel que soit l'excès de dérivé organo-magnésien mis en œuvre, il est impossible d'intéresser les deux groupements fonctionnels. Le produit obtenu est l'alcool tertiaire cétonique, le triméthyl-1-1-3-acétyl-2-cyclohexanol-3.



Cette action sélective du dérivé organo-magnésien sur un seul carbonyle est à rapprocher des faits que nous avons observés avec la para-xyloyl-cyclopentanone. Dans ce dernier cas, l'inaptitude à réagir du carbonyle extérieur doit être attribuée à un empêchement stérique causé par la présence d'un groupement méthyle en ortho.

CHAPITRE I.

Action du bromure d'éthyl-magnésium sur l'éther δ -p-xyloyl-valérique :



On condense une molécule d'éther cétonique avec 4 molécules de dérivé organo-magnésien (en admettant un rendement de 80 % dans la préparation du bromure d'éthyl-magnésium).

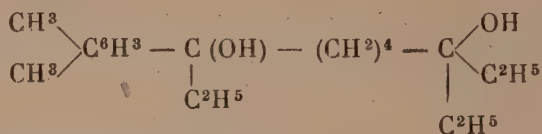
On prépare le dérivé organo-magnésien à partir de 14 gr. 4 de magnésium recouvert de 30 gr. d'éther absolu et de 66 gr. de bromure d'éthyle dissous dans 120 gr. d'éther absolu ; puis on y introduit goutte à goutte, à température ordinaire 26 gr. d'éther δ -xyloyl-valérique (soit 1/10 de molécule gramme) dilué dans 50 gr. d'éther anhydre. La réaction commence de suite et se manifeste par l'apparition d'un précipité gris qui se dépose au fond du ballon ; on n'observe aucun échauffement. Pendant l'introduction du δ -xyloyl-valérate d'éthyle, nous avons observé un dégagement gazeux d'environ 1 litre. Après l'introduction de la cétone éther, on chauffe à reflux le mélange pendant 4 h. 1/2. A aucun moment, au cours de la réaction il n'y a séparation en deux couches. L'opération terminée, on est en présence d'un liquide homogène, coloré en gris, qui surmonte un précipité abondant déposé au fond du ballon.

La décomposition du complexe magnésien est effectuée

comme d'ordinaire ; on refroidit extérieurement le ballon avec de la glace et on y laisse tomber, goutte à goutte, par l'ampoule à brome, de l'eau glacée en agitant vivement. On note un nouveau dégagement gazeux de 4 litres correspondant à la décomposition par l'eau du bromure d'éthyl-magnésium non transformé. Les $\frac{2}{3}$ environ du bromure d'éthyl-magnésium ont donc été employés lors de la condensation.

On ajoute alors dans le ballon de réaction, par petites quantités, 70 gr. d'acide acétique, dilué dans son volume d'eau, pour dissoudre la magnésie. On décante et on lave la solution éthérée au carbonate de sodium puis on la sèche sur le carbonate de potassium anhydre et on distille. On obtient ainsi 39 gr. de produit brut qui, rectifié, fournit un liquide incolore, très visqueux, qu'il n'est pas possible de faire cristalliser, et bouillant à 188° sous 4 mm. Il n'y avait aucun produit de tête à la distillation.

Les analyses et l'étude des propriétés de ce corps montrent qu'il correspond à la réaction normale ; les groupements carbonyle et carboxéthyle de la molécule initiale ont été transformés l'un et l'autre en fonction alcool tertiaire ; on a donc finalement le paraxylyl-3-éthyl-8-décane-diol 3-8 :



avec un rendement de 96 %.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1662 gr.

Poids de CO^2 : 0,4769.

Poids d' H^2O : 0,1662.

Trouvé C % : 78,25 ; H % : 11,11.

Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{34}\text{O}^2$; C % : 78,4 ; H % : 11,11.

Dans l'espoir de limiter à la seule fonction cétone l'attaque du dérivé organo-magnésien, nous avons condensé une molécule d'éther cétonique avec seulement 2 molécules de réactif de GRIGNARD, en introduisant peu à peu le bromure d'éthyl-magnésium dans l'éther cétonique dilué dans l'éther anhydre. L'opération a été menée ensuite comme la précédente. A la distillation nous avons obtenu un liquide bouillant à 212° sous 12 mm., c'est-à-dire au voisinage du point d'ébullition du glycol, 188° sous 4 mm., mais aussi de l'éther cétonique initial (202° sous 12 mm.).

L'analyse et l'indice de saponification que nous avons faits sur ce corps montrent qu'il est composé du glycol décrit ci-dessus et d'éther cétonique initial ayant échappé à la réaction. Les deux groupements carbonyle et éther-sel réagissent donc en même temps sur le réactif de GRIGNARD quel que soit le mode opératoire utilisé.

DÉRIVÉS DU GLYCOL.

Di-phényl-uréthane.

1 gr. de glycol (1 molécule gramme) en solution dans l'éther anhydre, est additionné de 1 gr. d'isocyanate de phényle (3 mol. gr.) dissous également dans l'éther absolu. On laisse le tout en contact pendant un mois dans une petite fiole soigneusement bouchée. Au bout de ce temps, des aiguilles blanches de diphényl-urée se sont déposées sur les parois ; on les essore et on lave à l'éther. La solution éthérée est alors agitée avec un peu d'eau pour détruire complètement l'isocyanate qui n'a pas réagi, puis, après filtration, on l'évapore à sec. Le résidu obtenu, légèrement coloré, qui constitue la di-phényl-uréthane cherchée est purifié par cristallisation dans l'alcool étendu. Il se présente alors sous forme d'aiguilles légèrement colorées fondant à 105° .

Analyse : (DUMAS)

Poids de substance : 0,2137 gr.

Volume d'azote : 9 cmc. 2 à 15°.

Pression lue : 768,2 mm. à 14°.

Trouvé N % : 5,06.

Calculé pour $C^{34}H^{44}O^4N^2$; N % : 5,14.

DÉSHYDRATATION DU GLYCOL.

Dans l'espoir de préparer le dérivé acétylé, nous avons traité à froid une molécule de glycol par 3 molécules de chlorure d'acétyle. La réaction s'amorce immédiatement, provoque un échauffement notable et le produit brunit légèrement. On chauffe alors au bain-marie bouillant pendant 5 heures et l'on distille. Quand l'excès de chlorure d'acétyle est éliminé, on recueille un liquide bouillant très bien de 184 à 185° sous 15 mm.

Le glycol chauffé à feu nu à l'ébullition pendant 8 heures avec de l'anhydride acétique en excès fournit ce même produit bouillant à 185° sous 15 mm.

Ce corps n'est pas un dérivé acétylé ; il possède en effet un indice de saponification nul et ne contient pas d'oxygène comme le montrent les analyses suivantes.

Analyses :

1) Essai de saponification ; Poids de substance : 1,0592.

Volume de KOH N : 20 cmc.

Volume d'HCl N : 19 cmc. 9.

2) Combustion. Poids de substance : 0,1599.

Poids de CO^2 : 0,5226. Poids d' H^2O : 0,1473.

Trouvé C % : 89,06 ; H % : 11,45.

Calculé pour $C^{20}H^{30}$; C % : 88,8 ; H % : 11,2.

Le chlorure d'acétyle et l'anhydride acétique ont réagi sur le glycol pour le déshydrater complètement et nous ont conduit, non au dérivé acétylé cherché, mais à un carbure possédant 2 liaisons éthyléniques. Ce carbure réduit en effet le permanganate de potassium et décolore le brome en solutions aqueuse et chloroformique. Nous avons pu mettre en évidence les deux doubles liaisons de ce carbure. On a dissous dans le chloroforme 0 gr. 6070 de ce corps; en refroidissant énergiquement on y a introduit goutte à goutte, jusqu'à coloration jaune persistante, une solution chloroformique de brome à 5 %. Malheureusement, après une addition de 14 cmc. 2 de la solution bromée on observe un dégagement d'acide bromhydrique qui ne permet pas de fixer la fin de la réaction. Néanmoins, si nous étions en présence d'un carbure monoéthylénique, nous aurions dû utiliser pour 0,6070 de ce carbure 8 cmc. 3 de la solution de brome à 5 % ; pour saturer de brome deux doubles liaisons il faudrait employer 16 cmc. 6 de la même solution. L'essai que nous avons fait montre donc que le carbure $C^{20}H^{30}$ possède deux liaisons éthyléniques et qu'il est capable de fixer 4 atomes de brome.

OXYDATION DU CARBURE.

La déshydratation de ce glycol peut se faire suivant 4 processus et on peut envisager l'existence de 4 isomères dans le carbure que nous avons préparé.

Nous avons essayé de fixer sa constitution par oxydation. A notre grand étonnement, malgré l'existence de 2 doubles liaisons dans sa molécule, ce carbure est extrêmement résistant aux agents d'oxydation. Le permanganate de potassium en solution aqueuse à 5 % est sans action sur lui à froid ; à l'ébullition, l'attaque est très faible ; même avec une solution acétonique de permanganate qui permet d'obtenir un milieu homogène, l'oxy-

dation du carbure n'a pas lieu de façon sensible, même à chaud.

Une solution concentrée d'acide chromique dans l'acide acétique, qui provoque généralement l'oxydation très vive des carbures éthyléniques, est également sans action appréciable sur le carbure diéthylénique, à température ordinaire. Cependant, en chauffant le mélange pendant 4 heures à 45-50°, nous avons obtenu réduction complète de l'acide chromique et observé en même temps un faible dégagement gazeux.

Pour oxyder 10 gr. 8 de carbure, nous avons utilisé 620 cmc. d'une solution préparée à partir de 20 gr. d'acide chromique dans 775 cmc. d'acide acétique cristallisable, ce qui correspond à 6 atomes d'oxygène, soit 4 CrO_3 pour une molécule de carbure.

Le carbure, additionné de la quantité nécessaire de solution oxydante a été chauffé jusqu'à verdissement comme nous l'avons indiqué ci-dessus ; on a distillé ensuite l'acide acétique au bain-marie sous 40 mm. de mercure. Cet acide peut avoir entraîné des cétones volatiles et nous en reparlerons plus loin.

Le résidu de distillation, coloré en vert, est traité par l'eau et extrait à l'éther ; cette solution étherée est lavée au carbonate de sodium (C), afin de séparer les acides organiques formés pendant l'oxydation, et séchée sur le sulfate de sodium. L'évaporation de l'éther laisse un résidu de 8 gr. 1 que nous avons soumis à la distillation fractionnée. Nous avons séparé ainsi 1 gr. 4 de fraction bouillant de 132 à 150° sous 12 mm. (fraction A) et 5 gr. 5 de 190 à 215° sous 10 mm. (fraction B).

ÉTUDE DE LA FRACTION « A ».

Une nouvelle rectification nous a permis d'isoler 0 gr. 8 d'un liquide bouillant à 133° sous 20 mm. que nous avons analysé.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1022.

Poids de CO_2 : 0,3050.

Poids d' H_2O : 0,7618.

Trouvé C % : 81,36 ; H % : 8, 71.

Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}$; C % : 81,4 ; H % : 8,6.

Ces résultats correspondent à la composition de la diméthyl-propionophénone bouillant à 238° sous pression normale.

L'identité de la fraction A avec la diméthyl-propionophénone est établie par sa transformation en semicarbazone. On laisse en contact en solution hydro-alcoolique pendant 3 jours, 0 gr. 5 de chlorhydrate de semicarbazide et 0 gr. 3 de carbonate de potassium avec 0 gr. 5 de la fraction à identifier bouillant à 133° sous 20 mm. Par évaporation de la solution alcoolique, il se sépare des cristaux souillés d'une faible quantité d'huile qu'on lave d'abord à l'éther et qu'on fait recristalliser dans l'alcool. La semicarbazone obtenue fond alors à 166° ; on observe le même point de fusion quand on la mélange intimement avec la semicarbazone de la diméthyl-propionophénone que nous avons préparée synthétiquement en condensant le chlorure de propionyle avec le paraxylène.

ÉTUDE DE LA FRACTION SUPÉRIEURE B.

Deux nouvelles rectifications nous ont conduit aux fractions suivantes :

190-210 sous 16 mm.....	1 gr. 5
210-215 sous 15 mm.....	2 gr.
215-220 sous 15 mm.....	0 gr. 8

L'homogénéité de ce corps paraît donc douteuse ; nous avons effectué nos essais sur la fraction principale 210-215 $^\circ$ sous 15 mm. et nous avons d'abord vérifié, par l'in-

dice de saponification qui est nul, que ce corps ne contient aucune fraction éther-sel :

Substance : 0,5152 chauffée en présence de 20 cmc. de NaOH, N, pendant 4 heures. Titrage en retour après refroidissement avec 19 cmc. 95 d'HCl N.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1142 gr.

Poids de CO² : 0,3283. Poids d'H²O : 0,0891.

Trouvé C % : 77,65 ; N % : 8,67.

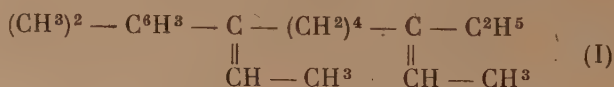
Calculé pour C¹⁶H²²O².

Trouvé C % : 78 ; H % : 8,9.

Ces résultats concordent assez bien avec la formule de la para-xylyl-1-octane-dione 1-6 :



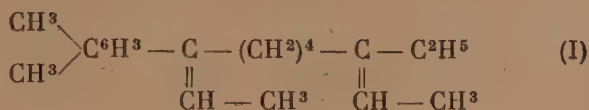
qui serait produite par oxydation du carbure :



Il n'existe à notre connaissance aucune dicétone mixte de ce type, ou d'un type analogue. Pour déterminer le point d'ébullition probable d'une telle dicétone par rapport au carbure di-éthylénique qui lui donne naissance, nous remarquons que le remplacement, dans une molécule simple d'un groupement > C = CH — CH³ par le groupement carbonyle > CO, se traduit par une augmentation du point d'ébullition de 15 à 20° dans la série mixte, et beaucoup moins dans la série grasse (l'éthyl-phényl-cétone bout à 217° tandis que le phényl-3-pentène-2 bout à 195° ; l'éthyl-propyl-cétone bout à 122° et l'éthyl-3-héxène-2 à 120°). On peut aussi déduire le point d'ébullition de cette dicétone du point d'ébullition de l'éther xyloyl-valérique de départ (202° sous 12 mm.) ; (le remplacement d'un groupement — COO C²H⁵ par

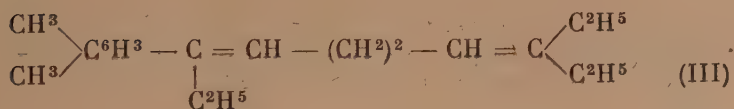
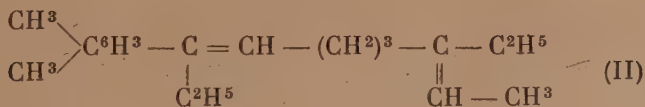
— COC^2H^5 modifie très peu le point d'ébullition). Nous pensons donc que le point d'ébullition du corps que nous avons séparé quoique un peu élevé pourrait correspondre à celui de la dicétone supposée. Malheureusement, l'action de la semicarbazide sur ce corps ne nous a donné aucun résultat positif. Il est donc assez difficile de conclure à l'identité de cette dicétone.

Si nous admettons son existence, nous sommes conduits à penser que le carbure provenant de la déshydratation du glycol est formé en majeure partie de l'isomère



donnant naissance, par oxydation, à la dicétone indiquée et à 2 molécules d'acide acétique.

La diméthyl-propionphénone dont nous avons établi la présence dans les produits d'oxydation ne peut provenir que des 2 isomères suivants :



L'oxydation de (II) conduirait en outre à l'acide γ -propionyl-butyrique et à l'acide acétique.

L'oxydation de (III) donnerait de l'acide succinique et de la diéthyl-cétone.

Nous avons recherché ces divers corps de la façon suivante : la solution carbonatée (C) qui nous a permis de séparer les acides organiques des produits neutres formés dans l'oxydation a été acidifiée par l'acide chlo-

rhydrique puis épuisée à l'éther. Le résidu possède l'odeur d'acide acétique et on le met à évaporer dans un cristalliseur dans un dessiccateur à vide. L'oxydation ayant été effectuée au sein de l'acide acétique, il n'est pas possible d'en tenir compte quoiqu'il s'en forme vraisemblablement aussi par dégradation du carbure. Après évaporation de l'acide acétique, il reste 1 gr. de produit épais qu'on n'a pu faire cristalliser en le triturant avec divers solvants. Nous l'avons traité alors par 1 gr. 2 de chlorhydrate de semicarbazide et 1 gr. 3 de carbonate de potassium en solution aqueuse dans l'espoir d'obtenir la semicarbazone de l'acide γ -propionyl-butyrique. Cette semicarbazone, que nous décrirons plus loin, fond à 196° et s'obtient aisément à partir de l'acide γ -propionyl butyrique pur. Après évaporation de la solution aqueuse, on acidifie et le résidu d'une nouvelle opération est repris à l'éther ; on n'isole ainsi que des produits collants contenant des traces très faibles de cristaux. Par suite, nous avons dû renoncer à toute identification des produits acides.

RECHERCHE DE LA DIÉTHYL-CÉTONE.

Cette cétone peut avoir été entraînée dans la distillation de l'acide acétique qui a servi de solvant pour l'oxydation. Pour l'isoler, on rectifie sous pression ordinaire cet acide acétique récupéré comme on l'a indiqué plus haut. On en recueille deux fractions successives d'environ 80 cmc. et on neutralise chacune d'elles avec de la soude à 50 %. Puis on entraîne à la vapeur d'eau ; les premières fractions d'entraînement sont saturées de carbonate de potassium ; on constate l'apparition de quelques gouttelettes surnageantes possédant nettement l'odeur de diéthyl-cétone, mais en quantité trop infime pour qu'on puisse la caractériser plus sûrement.

Les résultats assez incertains que nous venons d'exposer permettent de conclure à l'existence probable des 2 isomères (1) et (III), dans le carbure diéthylénique provenant de l'oxydation du para-xylyl-(3)-éthyl 8-décane-diol 3-8.

CHAPITRE II.

Action du bromure d'éthyl-magnésium sur la p-toluy1-2-cyclopentanone-1.

On traite suivant la méthode habituelle une molécule (soit 66 gr.) de toluy1-cyclopentanone par 3 molécules de dérivé organo-magnésien préparé à partir de 110 gr. de bromure d'éthyle, 24 gr. de magnésium et 350 gr. d'éther absolu. La condensation provoque un dégagement gazeux considérable et un léger échauffement et il apparaît bientôt un lourd précipité qui tombe au fond du ballon. L'introduction de 66 gr. de toluy1-cyclopentanone dissoute dans 140 gr. d'éther anhydre a demandé environ deux heures. On complète la réaction par un chauffage à reflux au bain-marie pendant une demi-heure et, après avoir laissé le mélange revenir à la température ordinaire, on le décompose par l'eau glacée. La magnésie est dissoute au moyen d'acide acétique, on décante la solution éthérée et on la lave avec une solution de carbonate de sodium, on sèche sur le carbonate de potassium anhydre et on distille. On sépare successivement :

1° un produit de tête incolore, bouillant de 30 à 100° sous 25 mm.

2° une fraction légèrement colorée passant de 125 à 132° sous 20 mm.

3° une huile d'un jaune intense bouillant de 165 à 192° sous 25 mm. obtenue avec un rendement de 71 %. Enfin une résine assez importante.

Ces différentes fractions provenant de trois condensations mettant en œuvre au total 165 gr. de toluylcyclopentanone ont été réunies et fractionnées de nouveau.

ETUDE DE LA FRACTION 30-100° SOUS 25 MM.

On rectifie ce produit de tête sous pression ordinaire. Après avoir séparé quelques gouttes entre 95 et 129°, on obtient 13 gr. d'un corps bouillant bien à 130-131°. Ce liquide incolore, très mobile, est de la cyclopentanone.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1432.

Poids de CO² : 0,3746.

Poids d'H²O : 0,1230.

Trouvé C % : 71,35 ; H % : 9,61.

Calculé pour C⁵H⁸O ; C % : 71,42 ; H % : 9,52.

Pour vérifier l'identité de ce corps, nous en avons préparé un dérivé solide. Après avoir chauffé pendant cinq heures en milieu hydroalcoolique 1 gr. du produit bouillant à 130° avec 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 gr. de carbonate de potassium nous obtenons un produit solide blanc qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 53°5 point de fusion de l'oxime de la cyclopentanone. Un mélange intime de ce corps avec l'oxime de la cyclopentanone préparée synthétiquement fond au même point.

FRACTION 125-132 SOUS 20 MM.

Par rectification, nous avons recueilli, après une tête très peu abondante passant de 90 à 123° sous 23 mm., 20 gr. 6 d'un liquide bouillant de 124 à 126° sous 23 mm. ;

la température monte ensuite jusqu'à 135° sous 23 mm. mais la fraction 126-135 est très faible.

Les 20 gr. 6 constituant le cœur de distillation forment un liquide incolore à odeur caractéristique de cétone mixte. C'est la para-méthyl-propionophénone dont le point d'ébullition est 237-239° sous pression normale.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1356 gr.

Poids de CO² : 0,4032.

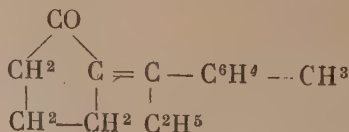
Poids d'H²O : 0,1253.

Trouvé C % : 81,1 ; H % : 8,21.

Calculé pour C¹⁰H¹²O ; C % : 81,08 ; H % : 8,10.

Nous avons identifié la para-méthyl-propionophénone au moyen de son oxime. On traite 1 gr. de cétone par 0 gr. 7 de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0 gr. 7 de carbonate de potassium en solution aqueuse très concentrée et l'on chauffe à reflux pendant plusieurs heures après avoir homogénéisé le mélange au moyen d'alcool à 95 %. Après distillation du solvant, on obtient, avec un rendement intégral, un solide incolore qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 89-90° point de fusion de l'oxime de la méthyl-propionophénone. Le mélange intime de ce produit et de l'oxime de la para-méthyl-propionophénone préparée synthétiquement fond encore à 89-90°.

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, l'existence de la para-méthyl-propionophénone et de la cyclopentanone dans les produits de tête de distillation, peut s'expliquer par coupure et hydratation, au cours du traitement, de la cétone éthylénique suivante formée dans la condensation magnésienne, la para-tolyl-propylidène-cyclopentanone.



Etant donné que 165 gr. de toluyl-cyclopentanone ont été soumis à l'action du bromure d'éthyl-magnésium et que l'on retrouve 13 gr. de cyclopentanone et 20 gr. 6 de méthyl-propionophénone, il y a au moins 25,7 % de la toluyl-cyclopentanone mise en œuvre transformée en cétone éthylénique répondant à la formule ci-dessus. Nous verrons plus loin qu'une partie de cette cétone éthylénique est restée inaltérée.

FRACTION 165-192° sous 25 mm.

C'est la fraction la plus importante isolée dans la réaction. Rectifiée, elle fournit un produit coloré en jaune bouillant à 175° sous 20 mm. à côté d'un peu de tête passant de 165 à 175° sous la même pression et d'une queue peu abondante passant de 175 à 185° sous 20 mm.

Ce corps assez visqueux est coloré en jaune intense, il ne colore pas le perchlorure de fer mais réduit très vivement le permanganate de potassium et décolore les solutions aqueuse et chloroformique du brome.

L'anhydride acétique est sans action sur lui. Après une ébullition prolongée en présence de ce réactif on le retrouve entièrement inaltéré. L'analyse montre qu'on a affaire à une cétone éthylénique correspondant à la réaction d'un seul groupement carbonyle sur le réactif de GRIGNARD et déshydratation immédiate de l'oxycétone formée.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1261.

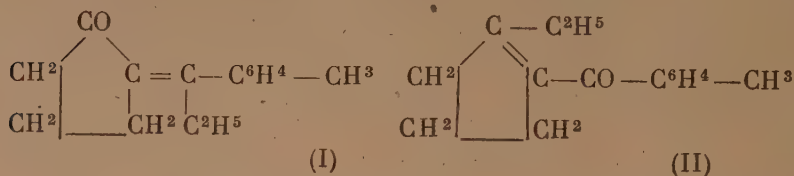
Poids de CO² : 0,3892.

Poids d'H²O : 0,0969.

Trouvé C % : 84,17 ; H % : 8,59.

Calculé pour C¹⁵H¹⁸O ; C % : 84,11 ; H % : 8,41.

Nous pouvons nous demander si le corps que nous avons séparé est homogène. Il peut en effet être composé des 2 cétones éthyléniques isomères I et II suivant que c'est l'un ou l'autre des deux carbonyles qui s'énolise et échappe ainsi à la condensation magnésienne.



Nous avons vu plus haut que les produits de tête isolés à la distillation correspondent à la coupure de l'isomère 1 ; ces réactions de coupure et d'hydratation peuvent n'avoir touché qu'une partie de ce corps.

L'action de la semicarbazide sur le liquide bouillant à 175° sous 20 mm. ne nous a permis d'isoler qu'une seule semicarbazone mais le mauvais rendement en dérivé solide montre l'hétérogénéité de la substance étudiée.

SEMICARBAZONE.

On traite 3 gr. du produit précédemment obtenu par 1 gr. 5 de chlorhydrate de semicarbazide et 1 gr. de carbonate de potassium en solution hydroalcoolique. Après avoir laissé le tout en contact pendant 3 jours on sépare le chlorure de potassium formé et on laisse évaporer la solution. Il apparaît des cristaux mélangés d'une huile qu'on élimine par lavage à l'éther ; on lave ensuite à l'eau le produit solide et on obtient 1 gr. 5 d'un corps d'aspect cristallin qui, après recristallisation dans le benzène, fond à 205°.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,1259.

Volume d'azote : 17 cmc. 1 à 17°.

Pression lue : 757,8 à 18°.

Trouvé N % : 15,56.

Calculé pour $C^{16}H^{21}ON^3$; N % : 15,5.

L'évaporation de l'éther de lavage laisse 1 gr. 5 de colle qu'il n'a pas été possible de faire cristalliser.

CONSTITUTION DU MÉLANGE D'ISOMÈRES OBTENU PAR
L'ACTION DU BROMURE D'ÉTHYL-MAGNÉSIUM SUR LA
TOLUYL-CYCLOPENTANONE.

L'oxydation permanganique de la substance liquide bouillant à 175° sous 20 mm. nous a permis de montrer qu'elle est composée d'un mélange des deux cétones éthyléniques isomères I et II.

L'opération a été menée en milieu alcalin au moyen d'une solution de permanganate de potassium à 5 %. Pour la substance mono-éthylénique dont il s'agit, 3 atomes d'oxygène sont nécessaires soit, pour 36 gr. de substance, 54 gr. 5 de permanganate ou 1090 cme. d'une solution à 5 %.

On traite parallèlement 2 portions de 36 gr. qu'on agite mécaniquement à température ordinaire en présence de la solution oxydante qu'on introduit par fractions successives. On peut ainsi se rendre compte de la vitesse d'oxydation. Pendant l'opération la masse s'échauffe légèrement sans toutefois dégager aucun produit volatil. Après l'introduction de 1150 cme. d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à 5 %, ce qui a demandé trois heures, on note la persistance d'une légère coloration rose. L'oxydation est terminée, on détruit l'excès de permanganate au moyen de quelques gouttes d'une solution à 10 % de méta-bisulfite de potassium et l'on essore le bioxyde de manganèse formé. La solution aqueuse est extraite à l'éther et le bioxyde de manganèse, introduit dans un ballon,

est épuisé plusieurs fois à l'éther bouillant. On réunit ces différentes solutions éthérées. On a donc, d'une part, une solution aqueuse contenant à l'état de sels de potassium les acides formés dans l'oxydation et d'autre part une solution éthérée renfermant les produits neutres.

A) *Etude des produits acides.*

I. — Cette solution aqueuse a d'abord été concentrée au tiers de son volume à peu près. On l'acidifie alors par l'acide chlorhydrique étendu à 33 %. Il se forme immédiatement un précipité blanc, abondant, que l'on essore et fait sécher. On a ainsi 30 gr. de produits acides bruts. Ce produit, qui forme une colle avec l'éther et le toluène, donne, par lavage à l'alcool ordinaire, un produit insoluble bien cristallisé (a) tandis qu'une partie importante se dissout dans l'alcool (b).

a) la fraction insoluble dans l'alcool, soit 7 gr. est essorée et séchée. On constate qu'elle est également insoluble dans tous les solvants organiques et présente les caractères de l'acide téréphtalique auquel correspond le dosage acidimétrique suivant :

Dosage :

Poids de substance : 0,0798 gr.

Volume de NaOH $\frac{N}{10} = 9$ cmc. 4.

Trouvé PM = $\frac{7980}{94} = 84$.

Pour un diacide $84 \times 2 = 168$.

Calculé pour $C^8H^6O^4$; PM : 166.

Pour établir avec certitude que nous avons bien obtenu de l'acide téréphtalique, nous avons préparé son éther diméthylque. Pour cela on traite 0 gr. 6 d'acide par 20 cmc. d'alcool méthylque et 4 cmc. d'acide

sulfurique à 50 % et l'on chauffe 5 heures au bain-marie. L'éther diméthylique obtenu, recristallisé dans l'alcool méthylique, se présente en fines paillettes fondant à 140° point de fusion de l'éther diméthylique de l'acide téréphtalique.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1832 gr.

Poids de CO² : 0,4145. Poids d'H²O : 0,0853.

Trouvé C % : 61,7 ; H % : 5,21.

Calculé pour C¹⁰H¹⁰O⁴ ; C % : 61,85 ; H % : 5,15.

b) Les 20 gr. d'acide passés en solution dans l'alcool fournissent après évaporation de ce solvant et recristallisation dans l'eau bouillante 15 gr. de cristaux incolores fondant à 176° et sur lesquels nous avons effectué un dosage d'acidité.

Dosage :

Poids de substance : 0 gr. 0940.

Volume de NaOH $\frac{N}{10}$: 6 cmc. 8.

Trouvé PM : 134.

Calculé pour C⁸H⁸O² ; PM : 136.

Ces nombres correspondent à l'acide paratoluïque auquel nous avons, en effet, identifié, par point de fusion du mélange, l'acide fondant à 176° obtenu dans l'oxydation.

II. — La solution chlorhydrique, séparée du mélange des acides téréphtalique et paratoluïque qui précipite immédiatement lors de l'acidification, est évaporée complètement à sec. Le résidu est repris d'abord à l'éther absolu anhydre puis à l'alcool absolu. L'alcool ne dissout rien mais la solution étherée abandonne 20 gr. 5 de produits acides. Comme on n'arrive pas à faire

cristalliser ce mélange acide, on l'éthérifie en le chauffant cinq heures au bain-marie avec 200 cmc. d'alcool et 40 cmc. d'acide sulfurique à 50 %. L'alcool est alors chassé avec soin et l'on reprend par l'eau et l'éther. La solution éthérée est ensuite lavée au carbonate de sodium et séchée. On a d'une part une solution éthérée (a) conservant les produits neutres et une solution carbonatée (b) contenant les produits acides ayant échappé à l'éthérification.

a) on chasse l'éther et l'on obtient 22 gr. d'un liquide mobile qui distille entièrement de 122 à 125° sous 20 mm. sans tête ni queue de distillation. Nous avons d'abord pensé avoir affaire à l'éther γ -propionyl-butyrique de point d'ébullition 116° sous 14 mm. et dont la présence s'expliquerait par oxydation de l'isomère II.

La formation de l'acide γ -propionyl-butyrique



correspond en effet aux acides téréphtalique et paratoluïque que nous avons isolés.

En réalité, les résultats analytiques que nous indiquons ci-dessous ne correspondent pas à l'éther γ -propionyl-butyrique. Nous avons été alors amenée à supposer que le liquide bouillant à 122-125° sous 20 mm. est un mélange en parties égales d'éther γ -propionyl-butyrique et de diéther glutarique.

Analyse :

Combustion. Poids de substance C : 0,3702.

Poids de CO^2 : 0,7817. Poids d' H^2O : 0,2973.

Trouvé C % : 60,49 ; H % : 8,98.

Calculé pour : $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CO} - (\text{CH}^2)^3 - \text{COO} - \text{C}^2\text{H}^5$;
C % : 62,79 ; H % : 9,3.

Calculé pour $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{COO} - (\text{CH}^2)^3 - \text{COO} - \text{C}^2\text{H}^5$;
C % : 57,44 ; H % : 8,51.

Mélange en parties égales de ces deux corps ; C % : 60,12 ; H % : 8,91.

L'action de la semicarbazide sur ce mélange montre qu'il contient une fraction importante d'éther γ -propionyl-butyrique à côté d'un autre éther ne fournissant pas de semicarbazone.

On laisse en contact pendant 3 jours, 2 gr. de produit avec 2 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 1 gr. 4 de carbonate de potassium en solution hydroalcoolique. Au bout de ce temps, on essore le chlorure de potassium formé et on laisse évaporer la solution alcoolique. Il apparaît des cristaux mélangés d'une huile qu'on élimine par lavage avec un peu d'alcool; on lave ensuite à l'eau le produit solide et l'on obtient 1 gr. 1 d'un corps cristallin qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 181-183° point de fusion de la semicarbazone de l'éther γ -propionyl-butyrique que nous avons préparée synthétiquement.

Nous aurions pu utiliser l'action de la semicarbazide pour séparer ces deux éthers mais nous avons jugé beaucoup plus simple de saponifier leur mélange et de caractériser les acides formés.

Pour cela on traite 3 gr. du corps 122°-125° sous 20 mm. par 3 gr. de potasse en solution alcoolique.

Après avoir chauffé 5 heures au bain-marie, on chasse l'alcool complètement; le résidu est repris d'abord par l'éther qui ne dissout rien, ce qui montre que la saponification a été complète, puis par l'eau et l'on acidifie. On épuise à l'éther cette solution acide et on obtient ainsi un résidu solide pesant 1 gr. 4 formé d'acide γ -propionyl-butyrique pur. En effet, ce résidu purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole donne des cristaux fondant à 50° identiques à l'acide γ -propionyl-butyrique synthétique. Pour compléter l'identification, nous avons préparé la semicarbazone de cet acide γ -cétonique; le dérivé obtenu, après cristallisation dans l'alcool absolu, fond à 196°, point de fusion de la semi-

carbazone de l'acide γ -propionyl-butyrique (1) et le mélange intime de cette semicarbazone avec le même dérivé préparé synthétiquement fond encore à 196°.

La solution aqueuse acide, après épuisement à l'éther, contient de l'acide glutarique extrêmement soluble dans l'eau. Cette solution aqueuse complètement évaporée à sec laisse un résidu que nous avons repris à l'éther absolu. On obtient ainsi 1 gr. 1 d'acide fondant à 97° et fondant encore au même point lorsqu'on le mélange intimement à l'acide glutarique préparé d'autre part. Pour achever l'identification de notre acide, nous l'avons transformé en anilide acide. Pour cela le solide fondant à 97° a été chauffé avec de l'anhydride acétique en excès ; l'anhydride glutarique ainsi formé, rigoureusement débarrassé d'anhydride acétique par évaporation prolongée au bain-marie dans le vide, est traité, à froid, molécule à molécule, par de l'aniline.

On ajoute un peu de benzène puis une goutte d'éther de pétrole et immédiatement le mono-anilide précipité. Il fond brut à 110° et à 125° après cristallisation dans l'alcool. BALBIANO et ANGELONI (2) indiquent pour point de fusion 126-127°.

Les quantités de 1 gr. 1 d'acide glutarique et 1 gr. 4 d'acide γ -propionyl-butyrique obtenues par saponification de 3 gr. du mélange d'éthers confirment ce que nous avons indiqué ci-dessus ; le produit bouillant de 122 à 125° sous 20 mm. est composé en parties égales de diéther glutarique et d'éther γ -propionyl-butyrique.

b) la solution carbonatée séparée lors de l'éthérification des 20 gr. 5 d'acides incristallisables est acidifiée. Elle donne après extraction à l'éther un résidu de 1 gr. 6

1) BLAISE et MAIRE, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 3, p. 425.

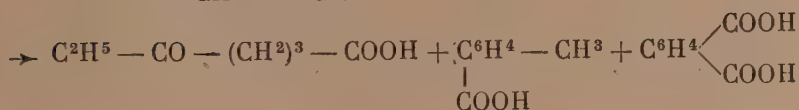
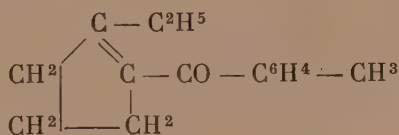
2) BALBIANO et ANGELONI, *R. A. L.* (5), 13, II, p. 146 ; G. 35, II, p. 150.

qui n'est autre chose que l'éther-acide glutarique. On l'a vérifié en soumettant ce produit à une saponification ; l'acide glutarique a été caractérisé comme on l'a indiqué ci-dessus.

Les produits acides obtenus dans la solution chlorhydrique après séparation des acides téréphtalique et paratoluique se composent donc de 10 gr. 5 d'acide γ -propionyl-butyrique et 10 gr. d'acide glutarique.

Nous indiquerons plus loin quelle est l'origine de cet acide glutarique.

Nous avons dit plus haut que l'acide γ -propionyl-butyrique correspond à l'oxydation de la cétone éthylénique II, le para-totuy-2-éthyl-1-cyclopentène-1 donnant naissance en même temps aux acides para-toluique et téréphtalique.



B) Etude des produits neutres.

La solution éthérée obtenue par épuisement à l'éther bouillant du bioxyde de manganèse essoré et de la solution aqueuse alcaline donne, après en avoir chassé l'éther, un résidu de 28 gr. 5 que l'on rectifie. On obtient (1) 11 gr. 1 d'un produit passant en palier de 124 à 127° sous 25 mm. ; (2) 4 gr. 3 d'un produit intermédiaire renfermant quelques cristaux et bouillant de 145 à 180° sous 17 mm. ; (3) 5 gr. 4 bouillant de 180 à 210° sous 16 mm. et enfin (4) 2 gr. 4 d'un produit supérieur distillant de 210 à 220° sous 17 mm. et finalement un peu de résine.

1) La fraction 124-127° sous 25 mm. est immédiatement identifiée à la méthyl-propionophénone par transformation en oxime fondant à 89-90° point de fusion du mélange avec la même oxime synthétique. La méthyl-propionophénone vient de l'oxydation de la cétone éthy-lénique de constitution I.

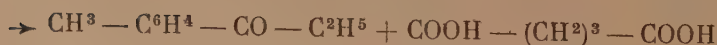
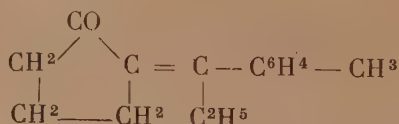
Cette oxydation donne naissance en outre à la cyclopentanone-dione ; mais cette dicétone, instable en présence de permanganate de potassium est entièrement transformée en acide glutarique, que nous avons identifié dans les produits acides.

La quantité d'acide glutarique (10 gr.) que nous avons trouvée correspond exactement à la portion de diméthyl-propionophénone isolée dans les produits neutres.

DIECKMANN avait indiqué (1) que la cyclopentane-dione oxydée à froid par une solution très étendue de permanganate de potassium se transforme en acide succinique ; tandis que sous l'influence de l'eau oxygénée cette dicétone donne naissance à l'acide glutarique.

En ce qui nous concerne, nous n'avons pu mettre en évidence aucune trace d'acide succinique.

Nous avons donc la transformation :

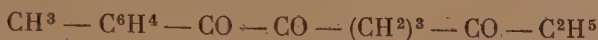


2) Les cristaux entraînés par la portion 145-180 sont identifiés avec l'acide paratoluïque dont on se débarrasse difficilement par lavage au carbonate de sodium, à l'instar de son homologue inférieur l'acide benzoïque.

3) La fraction 180-220° sous 16 mm. ne colore pas le

1) DIECKMANN, B. 35, p. 3209.

perchlorure de fer. Ce n'est donc pas, malgré la similitude des points d'ébullition, la para-toluyyl-cyclopentanone initiale. Elle donne à l'analyse une composition se rapprochant surtout de celle de la tricétone éthylée suivante :



La para-toluyyl-8-Octane-Trione-3-7-8.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,2371.

Poids de CO^2 : 0,6682.

Poids d' H^2O : 0,1728.

Trouvé C % : 76,86 ; H % : 8,15.

4) La fraction 210-220° sous 17 mm. s'en rapproche encore plus.

Analyse :

Poids de substance : 0,1355 gr.

Poids de CO^2 : 0,3678.

Poids d' H^2O : 0,1039.

Trouvé C % : 73,7 ; H % : 7,5.

Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{18}\text{O}^3$; C % : 73,17 ; H % : 7,31.

Nous avons soumis cette fraction à l'action de la semicarbazide. On observe tout d'abord la précipitation immédiate d'une petite quantité de cristaux fondant à 180° et ayant une teneur en azote de 17,78 que l'on ne peut identifier.

Analyse : (DUMAS) :

Poids de substance : 0,0773 gr.

Volume d'azote : 12 cnc. à 18°.

Pression lue : 759,5 mm. à 17°.

Trouvé N % : 17,78.

La mono-semicarbazone de la tricétone contient 13,86 % d'azote et la di-semicarbazone 23,33 %.

Après plusieurs jours de contact avec la semicarbazide, on laisse évaporer complètement la solution hydroalcoolique. On obtient après lavage à l'eau un solide d'aspect vitreux. Ce corps trituré avec de l'alcool bouillant donne un produit cristallisé insoluble dans tous les solvants organiques, fondant à 225° avec décomposition et qui semble être la tri-semicarbazone de la tricétone.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,0869 gr.

Volume d'azote : 22 cmc. 6 à 20°.

Pression lue : 759,1 mm. à 17°.

Trouvé N % : 29,47.

Calculé pour $C^{18}H^{27}O^3N^3$; N % : 30,21.

La partie passée en solution alcoolique après séparation de cette tri-semicarbazone cristallise au bout de plusieurs jours. Elle fond vers 220° et paraît être, d'après l'analyse, un mélange de tri et di-semicarbazones.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,097 gr.

Volume d'azote : 21 cmc. 8 à 23°.

Pression lue : 761,2 mm. à 18°5.

Trouvé N % : 25,16.

Calculé pour $C^{18}H^{27}N^3O^3$; N % : 30,21.

Calculé pour $C^{17}H^{24}O^3N^3$; N % : 23,33.

Enfin, la fraction 180-220° sous 16 mm. traitée par la semicarbazide a fourni également un mélange de tri et de di-semi-carbazones de cette tricétone.

Analyse (DUMAS) :

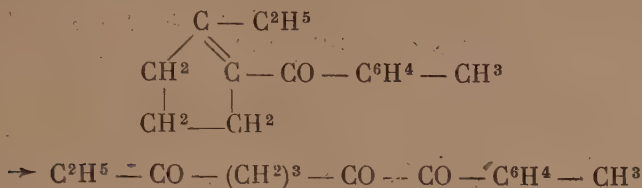
Poids de substance : 0,0630.

Volume d'azote : 14 cmc. à 19°.

Pression lue : 758, 1 à 17°.

Trouvé N % : 25,27.

Cette tricétone provient de l'oxydation de la cétone éthylénique II.



Il est vraisemblable que cette tricétone est le premier terme d'oxydation de la cétone éthylénique II et qu'elle donne naissance sous l'action du permanganate de potassium aux acides γ -propionyl-butyriques, paratoluiques et téréphtaliques dont nous avons décrit plus haut l'identification.

L'oxydation permanganique nous permet donc d'affirmer que la fraction bouillant à 175° sous 20 mm. séparée dans la condensation de la toluyl-cyclopentanone avec le bromure d'éthyl-magnésium est un mélange des deux cétones éthyléniques isomères de constitution I et II.

Les quantités de méthyl-propionphénone et d'acide glutarique que nous avons trouvées dans l'oxydation permettent de calculer le pourcentage du mélange d'isomères qui constitue la fraction bouillant à 175° sous 20 mm., produit principal de la condensation du bromure d'éthyl-magnésium sur la toluyl-cyclopentanone ; puisque 72 gr. de cette fraction ont été oxydés, le pourcentage en isomère I contenu dans cette fraction est de 22,3%.

Nous avons vu précédemment d'après les poids des fractions de tête obtenues dans la condensation : cyclopentanone et méthyl-propionphénone que 25,7% de ce même isomère se coupe et s'hydrate au cours de la réaction. Les produits de coupure de l'isomère II correspondent à un pourcentage de 50,9% ; le rendement de l'oxydation est donc de 98,9%. Il s'est donc formé au

cours de la condensation magnésienne environ 50 % de cétone éthylénique I et 50 % de cétone éthylénique II.

Il en résulte que les deux carbonyles possèdent la même réactivité vis-à-vis du bromure d'éthyl-magnésium.

CHAPITRE III.

Action du bromure d'éthyl-magnésium sur la para-xyloyl-2-cyclopentanone-1.

On traite une molécule de para-xyloyl-cyclopentanone par trois molécules de dérivé organo-magnésien. Comme dans la réaction décrite au précédent chapitre, il se forme d'abord une séparation en deux couches qui disparaît pour laisser place à un lourd précipité. Dans l'action de 66 gr. 6 de cétone sur le réactif de GRIGNARD fait avec 22 gr. 3 de magnésium et 102 gr. de bromure d'éthyle, on a noté un dégagement gazeux total de 0 l. 7. Nous avons fait trois opérations semblables ; nous avons réuni les trois produits de condensation et après le traitement habituel avons distillé le liquide de réaction.

Contrairement à ce qui se passe dans la condensation de la toluyyl-cyclopentanone, la tête de distillation est peu abondante, on sépare seulement 5 gr. 3 passant de 40 à 100° sous 24 mm. Tout le reste du produit, 150 gr., distille entre 165 et 180° sous 15 mm. et l'on a une résine assez importante.

Les 5 gr. 3 de produit de tête sont rectifiés sous pression ordinaire et fournissent 2 gr. 4 bouillant à 150-152 sous 750 mm. L'analyse montre que ce corps est l'éthyl-1-cyclopentanol-1 (1).

1) ZELINSKY et PAPPE, *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, t. 37, p. 625.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0 gr. 1568.

Poids de CO_2 : 0,4223. Poids d' H_2O : 0,1731.

Trouvé C % : 73,45 ; H % : 12,35.

Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}$; C % : 73,68 ; H % : 12,28.

La fraction supérieure obtenue avec un rendement de 70 % est rectifiée, elle donne 105 gr. d'un produit passant en palier de 172 à 175° sous 15 mm. et coloré fortement en jaune intense. Il est très visqueux mais on ne peut arriver à le faire cristalliser.

Dans l'espoir d'obtenir des produits cristallisés, on a condensé la p-xyloyl-2-cyclopentanone-1 avec le bromure de phényl-magnésium. Mais la réaction est très complexe et ne donne naissance à aucun produit solide. Nous avons donc abandonné ces essais et nous nous sommes limitée à l'étude de la condensation avec le bromure d'éthyl-magnésium.

ETUDE DU PRODUIT BOUILLANT A 172-175° SOUS 25 MM.

Le produit 172-175° sous 25 mm. réduit le permanganate de potassium, décolore l'eau de brome et absorbe l'hydrogène catalytique en quantité correspondant à une double liaison. Chauffé à l'ébullition avec l'anhydride acétique, il reste inaltéré. Il ne colore pas le perchlorure de fer donc, malgré le voisinage des points d'ébullition, il ne contient pas de produit initial récupéré.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0 gr. 1770.

Poids de CO_2 : 0,5474.

Poids d' H_2O : 0,1434.

Trouvé C % : 84,34 ; H % : 9,027.

Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{20}\text{O}$; C % : 84,2 ; H % : 8,77.

L'analyse montre qu'il ne contient qu'un seul oxygène et qu'il paraît correspondre, comme l'homologue inférieur déjà étudié, à l'action normale du réactif de GRIGNARD sur un des carbonyles avec déshydratation ultérieure de l'alcool tertiaire formé.

Nous serions donc en présence d'une cétone éthylénique et nous avons tout d'abord essayé de préparer des dérivés cétoniques : toutes les tentatives d'obtenir une semicarbazone, une oxime ou son dérivé benzoylé, une para-nitrophényl-hydrazone, ont échoué ; on sait qu'à partir du mélange de cétones éthyléniques obtenu avec la p-toluyyl-2-cyclopentanone-1, on a pu avoir une seule semicarbazone.

Ici encore nous avons recours à l'oxydation permanganique pour fixer la constitution de la cétone éthylénique obtenue, dont le groupement carbonyle est particulièrement inerte vis-à-vis des réactifs.

CONSTITUTION DU PRODUIT OBTENU PAR L'ACTION DU BROMURE D'ÉTHYL-MAGNÉSIUM SUR LA PARA-XYLOYL-2-CYCLOPENTANONE-1.

On sait que 3 oxygènes sont libérés par 2 molécules de permanganate de potassium en solution basique. L'oxydation de la cétone éthylénique exige au minimum 2 atomes d'oxygène ; pour en oxyder 100 gr. (poids moléculaire étant 228), il faudra au moins 92 gr. 4 de permanganate ou 1822 cmc. d'une solution à 5 %.

Nous avons jugé plus commode de faire l'oxydation du produit de réaction sur 3 fractions de chacune 33 gr. 3.

L'oxydation se fait à froid, avec une agitation mécanique intérieure. La masse s'échauffe légèrement sans que toutefois la température dépasse 35-40° et la solution oxydante est introduite par fractions successives proportionnellement à la vitesse de décoloration du

milieu. Pour chaque fraction de 33 gr. 3 on a ajouté 1050 cmc. de permanganate à 5 % avant de noter la persistance marquée d'une légère coloration rose. On détruit alors l'excès de permanganate par quelques gouttes de méta-bisulfite de potassium et l'on réunit le contenu des trois ballons. On essore le bioxyde de manganèse formé ; la solution aqueuse est reprise à l'éther et le bioxyde de manganèse est épuisé plusieurs fois à l'éther bouillant. Ces solutions éthérées sont réunies, séchées et distillées. Elles abandonnent 43 gr. de produit neutre tandis que la solution aqueuse contient, à l'état de sels de potassium, les acides formés au cours de l'oxydation permanganique.

A) *Etude des produits acides.*

La solution aqueuse est concentrée sous pression réduite jusqu'à 200 cmc. On l'acidifie alors par l'acide chlorhydrique au tiers et il se forme immédiatement un abondant précipité blanc que l'on extrait au moyen d'un assez grand volume d'éther.

1. La solution éthérée décantée de la solution aqueuse acide abandonne, après distillation de l'éther, un résidu de 52 gr. qui cristallise partiellement.

On lave ces cristaux avec très peu d'éther anhydre qui dissout la partie huileuse et il reste 6 gr. 9 de précipité peu soluble dans l'éther.

a) Ces 6 gr. 9 de cristaux donnent, après une série de lavages à l'éther absolu 2 gr. 7 d'un acide insoluble dans tous les solvants organiques et ne fondant pas au-dessous de 300°. Les analyses montrent qu'on a affaire à un acide méthyl-isophtalique.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0 gr. 2056.

Poids de CO_2 : 0,4511. Poids d' H_2O : 0,0899.

Trouvé C % : 59,84 ; H % : 4,85.

Calculé pour $C^9H^8O^4$. C % : 60 ; H % : 4,44.

Dosage :

Poids de substance : 0,1019 gr.

Volume de NaOH $\frac{N}{10}$: 11 cmc. 7.

PM trouvé pour un diacide : 174.

PM calculé pour $C^9H^8O^4$: 180.

Pour vérifier plus sûrement l'existence de l'acide méthyl-isophtalique on en prépare l'éther diméthylque. A cet effet, on traite 0 gr. 35 d'acide par 10 cmc. d'alcool méthylique et 2 cmc. d'acide sulfurique à 50 %. Le traitement est effectué comme d'ordinaire et on obtient finalement, après recristallisation, un éther fondant à 80° point de fusion de l'éther diméthylque de l'acide méthyl 4-isophtalique.

b) Le résidu de la solution éthérée de lavage de l'acide méthyl-isophtalique est un corps solide fondant brut vers 120° et pesant 4 gr. 1. D'autre part, la solution éthérée (1) séparée des 6 gr. 9 de produit peu soluble (a) laisse déposer par refroidissement un précipité que l'on essore et lave au toluène. On obtient ainsi 13 gr. d'acide brut fondant comme les 4 gr. 1 précédemment obtenus vers 120°.

On réunit ces deux fractions, on les lave de nouveau au toluène et ces diverses solutions toluéniques de lavage sont réunies. L'acide fondant à 120° est recristallisé dans l'eau bouillante. Il se présente alors sous la forme de fines paillettes blanches fondant à 132° qui, d'après l'analyse correspondent à l'acide paraxyloïque.

Dosage :

Poids de substance : 0,0718.

Volume de NaOH $\frac{N}{10}$: 4 cmc. 8.

PM trouvé : 149 ; PM calculé pour $C^9H^{18}O^2$: 150.

Cet acide est en effet identifié par point de fusion du mélange avec l'acide para-xyloïque préparé synthétiquement. Le mélange de ces deux corps fond encore à 132°.

c) La solution étherée (1) après dépôt de l'acide para-xyloïque laisse un résidu qu'on réunit à celui qui vient des solutions toluéniques de lavage dont on a parlé ci-dessus (b). Ces deux résidus forment 30 gr. d'un corps très visqueux qu'on éthérifie au moyen de 270 cmc. d'alcool et 65 cmc. d'acide sulfurique à 50 %. On chauffe pendant 5 heures au bain-marie bouillant puis on chasse complètement l'alcool et l'on reprend le résidu par l'eau et l'éther. La solution étherée, lavée au carbonate de sodium est ensuite séchée et distillée. On sépare d'abord deux fractions, l'une bouillant de 110 à 130° sous 15 mm. et l'autre de 130 à 170° sous 15 mm. Après de nouvelles rectifications, on obtient 18 gr. d'un premier produit bouillant à 114° sous 14 mm. et 3 gr. d'une huile distillant à 157° sous 15 mm.

Nous allons montrer que l'éther bouillant à 114° sous 14 mm. est l'éther γ -propionyl-butyrique dont le point d'ébullition indiqué par MM. BLAISE et MAIRE (1) est de 116° sous 14 mm. Nous avons déjà rencontré cet éther dans le chapitre précédent.

Analyse :

Poids de substance : 0,1559 gr.

Poids de CO² : 0,3574.

Poids d'H²O : 0,1317.

Trouvé C % : 62,53 ; H % : 9,41.

Calculé pour C⁹H¹⁶O³ ; C % : 62,7 ; H % : 9,3.

Pour achever l'identification de ce corps, nous avons

1) BLAISE et MAIRE, *Bull. Soc. Chim.* (4), 3, p. 425.

préparé la semicarbazone que nous avons identifiée avec le même dérivé obtenu à partir d'un éther γ -propionylbutyrique synthétique. Ces deux semicarbazones, ainsi que leur mélange, fondent à 181-182°. Ce dérivé, inconnu jusqu'ici, sera décrit dans la cinquième partie.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,0758 gr.

Volume d'azote : 20 cmc. 5 à 15°.

Pression lue : 764,5 mms à 18°5.

Trouvé N % : 18,16.

Calculé, pour $C^{10}H^{19}O^3N^3$; N % : 18,34.

L'éther distillant à 157° sous 15 mm. donne à l'analyse les résultats suivants :

Analyse :

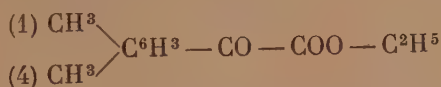
Poids de substance : 0,1563 gr.

Poids de CO^2 : 0,4002.

Poids d' H^2O : 0,1011.

Trouvé C % : 69,81 ; H % : 7,23.

Ces résultats, ainsi que le point d'ébullition, nous ont conduit à penser que ce corps pouvait être le para-xyloylformiate d'éthyle



ou $C^{12}H^{14}O^3$ ce qui correspond à une teneur en carbone de 69,9 % et en hydrogène de 6,8 % nombres voisins de ceux que nous a donnés la combustion.

Afin d'identifier ce produit, nous l'avons saponifié ; il fournit alors un acide fondant à 75°, point indiqué par BOUVEAULT (1) pour l'acide para-xyloyl-formique

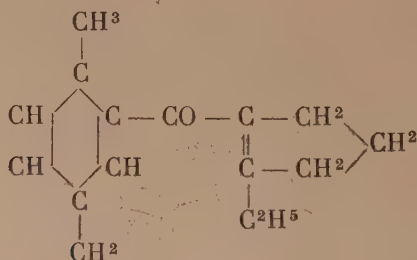
1) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.* (3), 17, p. 940.

après recristallisation dans le sulfure de carbone. Nous avons constaté que le mélange de cet acide de saponification avec un acide xyloyl-formique préparé par nous fondait encore à 75°. Enfin nous avons préparé les semicarbazones de ces deux acides : l'acide xyloyl-formique synthétique et l'acide obtenu dans l'oxydation. Ces deux semicarbazones ont été trouvées identiques, elles fondent au même point $F = 195^{\circ}$.

Cette semicarbazone de l'acide para-xyloyl-formique à notre connaissance n'était pas connue ; nous la décrivons dans la cinquième partie consacrée aux synthèses des divers corps qui nous ont servi aux identifications.

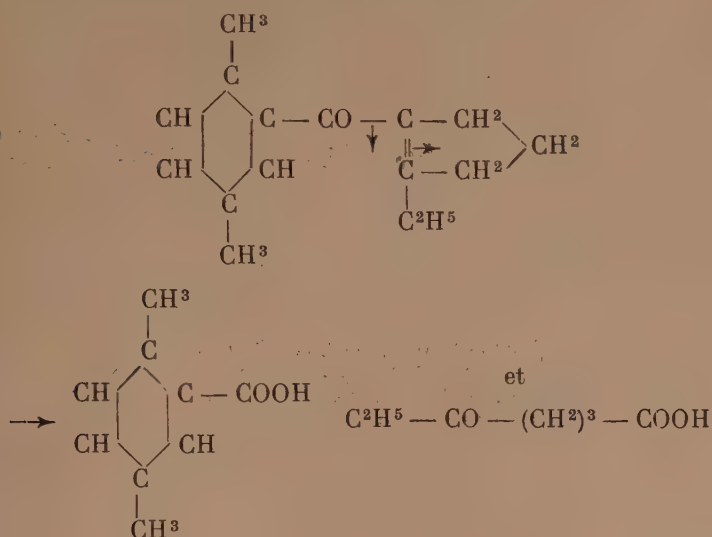
II. — La solution aqueuse acide séparée des acides insolubles est évaporée à sec. Le résidu est repris à l'éther absolu puis à l'alcool absolu qui ne dissout rien. La solution étherée abandonne par évaporation 2 gr. d'un acide que nous avons identifié à l'éther γ -propionyl-butyrique (par éthérification et préparation de la semicarbazone de l'éther).

En résumé, les quatre acides, méthyl-4-isophtalique, para-xyloïque, γ -propionyl-butyrique et xyloyl-formique obtenus dans l'oxydation permanganique nous permettent d'attribuer au produit de la condensation magnésienne sur la para-xyloyl-cyclopentanone la formule suivante :

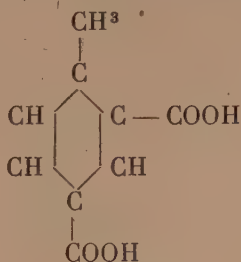


C'est le paraxyloyl-2-éthyl-1-cyclopentène-1.

Il y a oxydation et coupure à la double liaison, et sur le groupement carbonyle pour donner

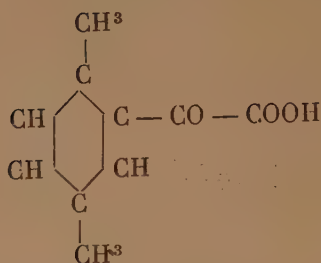


Un groupement méthyle de l'acide xyloïque s'oxyde partiellement en présence du permanganate de potassium et donne l'acide méthyl-isophtalique



D'ailleurs, les quantités d'acide méthyl-isophtalique et paraxyloïque formées correspondent à la quantité d'acide γ -propionyl-butérique que nous avons trouvée.

La formation de l'acide xyloyl-formique

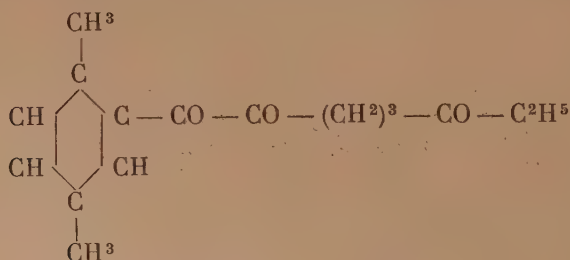


obtenu en faible quantité, s'explique par oxydation et coupure partielle de la tricétone que nous avons isolée comme produit neutre de l'oxydation. Nous n'avons pas trouvé l'acide propionyl-propionique qui devrait lui correspondre.

B) *Etude des produits neutres.*

On a 43 gr. de produit brut que l'on rectifie avec précaution. A la première distillation, après avoir séparé quelques gouttes bouillant de 160° à 195° sous 15 mm., on obtient 32 gr. bouillant de 195 à 220° sous 15 mm. et une résine assez importante.

Ces 32 gr. sont rectifiés trois fois dans l'espoir d'obtenir une fraction possédant un point d'ébullition défini. On sépare ainsi 13 gr. 3 distillant de 208 à 212° sous 15 mm. Ce produit semble être la tricétone suivante :



C'est la para-xylyl-8-octane-trione-3-7-8, correspondant à l'oxydation simple de la cétone éthylénique initiale. Il est vraisemblable que cette tricétone est le produit initial d'oxydation.

Analyse :

Combustion. Poids de substance : 0,1808 gr.

Poids de CO^2 : 0,4929 gr.

Poids d' H^2O : 0,1306 gr.

Trouvé C % : 74,53 ; H % : 8,08.

Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{20}\text{O}^3$; C % : 73,84 ; H % : 7,69.

Nous avons signalé déjà dans l'oxydation des cétones éthyléniques préparées à partir de la toluyyl-cyclopentanone l'existence d'une petite quantité de tricétone homologue ; ici, la tricétone est très abondante et forme l'unique produit neutre de l'oxydation.

ACTION DE LA SEMICARBAZIDE.

12 gr. de ce produit sont mis en contact en solution hydro-alcoolique avec un excès de semicarbazide pendant trois jours ; on évapore à l'air l'alcool solvant, il précipite 6 gr. 3 d'un solide qu'on lave à l'eau. Ces cristaux fondent à 212° et sont insolubles dans tous les solvants organiques.

On les reprend plusieurs fois à l'alcool bouillant avant de les soumettre à l'analyse. Les nombres obtenus montrent qu'on a affaire à un mélange de 20 % de di-semicarbazone et de 80 % de tri-semicarbazone de la tricétone indiquée ci-dessus.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,0668 gr.

Volume d'azote : 15 cmc. 5 à 16° .

Pression lue : 762,5 mms à 20° .

Trouvé N % : 27 %.

Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{29}\text{O}^3\text{N}^3$; N % : 29,23.

Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{26}\text{O}^3\text{N}^6$; N % : 22,4.

Les solutions alcooliques de lavage abandonnent par évaporation un solide d'aspect vitreux qui cristallise à la

longue et fond à 205°. Il fournit à l'analyse une teneur en azote se rapprochant beaucoup de la di-semicarbazone.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,0717 gr.

Volume d'azote : 14 emc. 8 à 21°5.

Pression lue : 758,1 mms à 22°5.

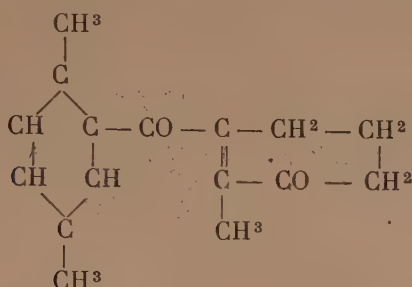
Trouvé N % : 23,2.

Dans l'espoir d'obtenir la tricétone pure, nous avons voulu la régénérer du mélange de tri et di-semicarbazones qu'elle fournit. Malheureusement en traitant 8 gr. 7 de semicarbazone par 36 gr. d'acide chlorhydrique concentré dans un bécber 10 minutes au bain-marie bouillant, il se produit une résinification totale.

CYCLISATION DE LA TRICÉTONE.

Afin de prouver la constitution de la tricétone, nous avons essayé de la cycliser. On en traite 3 gr. 2, bouillant de 208 à 212° sous 15 mm., par 7 gr. de potasse aqueuse à 10 %. On chauffe une demi-heure en agitant constamment et comme le produit noircit beaucoup on arrête le chauffage au bout de ce temps. Comme on ne peut décanter le produit qui forme une émulsion avec la potasse, on acidifie très légèrement, ce qui provoque une séparation en deux couches. Après avoir décanté, repris à l'éther et séché la solution étherée, on distille. On obtient un résidu noir, très épais, fournissant à la rectification 1 gr. 5 bouillant de 170 à 180° sous 6 mm. On transforme immédiatement cette huile en semicarbazone en la traitant par 2 gr. 5 de chlorhydrate de semicarbazide et 1 gr. 55 de carbonate de potassium en solution hydro-alcoolique. Après un contact de 48 heures et évaporation du solvant, on obtient 0 gr. 6 de cristaux qui, après cristallisation dans l'alcool, fondent à 192-193°.

Il semble, d'après l'analyse, qu'on soit en présence de la mono-semicarbazone de la dicétone éthylénique suivante, venant de l'oxydation de la tricétone



Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,0834 gr.

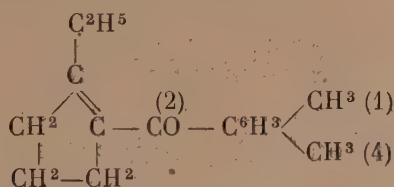
Volume d'azote : 10,3 cmc. à 18°.

Pression lue : 758,9 mms à 20°.

Trouvé N % : 14,12.

Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{21}\text{O}^2\text{N}^3$; N % : 14,05.

En résumé, les divers corps isolés dans l'oxydation que nous venons de décrire montrent que le produit principal de la condensation de la para-xyloyl-cyclopentanone avec le bromure d'éthyl-magnésium est la cétone éthylénique de constitution :



Le para-xyloyl-2-éthyl-1-cyclopentène-1.

Un seul carbonyle de la para-xyloyl-cyclopentanone, est donc entré en réaction.

L'inertie complète du carbonyle voisin du noyau p-xylyl se retrouve dans la cétone éthylénique de condensation, qui ne fournit aucun dérivé caractéristique.

CINQUIÈME PARTIE

Préparation des produits nécessaires aux identifications.

Préparation de l'acide paraxyloïque.

Nous avons à notre disposition du paraxylène. Nous avons obtenu l'acide paraxyloïque à partir du parabromoxylène préparé par la méthode de JANNASCH (1) en traitant 40 gr. de paraxylène par 30 gr. de brôme. Après une série de rectifications, on arrive à séparer 12 gr. 3 de parabromoxylène distillant de 200 à 205°. Nous avons préparé le para-bromure de xylyl-magnésium en condensant ces 12 gr. de parabromoxylène avec 1 gr. 6 de magnésium. Puis, nous avons fait passer dans le ballon contenant le bromure de xylyl-magnésium un courant de gaz carbonique, séché au préalable soigneusement sur une colonne à ponce sulfurique. Mettant à profit les recommandations d'IVANOFF (2) on opère en atmosphère d'azote et l'on fait passer le courant de gaz carbonique le plus vite possible (la durée de la réaction ne doit pas dépasser 50 minutes), tout en refroidissant à -15° . On observe d'abord une prise en masse, puis une séparation en deux couches : au fond du ballon, une couche trouble et épaisse, au-dessus une couche éthérée lim-

1) JANNASCH, B. 17, p. 2710.

2) *Bull. Soc. Chim.* 1925, t. 37, p. 287.

pide. Dès qu'on arrête le passage du courant de gaz carbonique, on décompose le magnésien par l'acide chlorhydrique au $\frac{1}{5}$ et l'on décante. La solution étherée est neutralisée par le carbonate de sodium et la solution carbonatée est ensuite acidifiée. L'acide paraxyloïque précipite immédiatement, on le fait cristalliser soit dans l'eau, soit dans l'alcool, il fond alors à $F = 132^{\circ}$.

Préparation de l'éther γ -propionyl-butyrique.

Nous n'avons pas préparé cet éther γ -cétonique par les méthodes ordinaires. Nous avons utilisé une petite quantité de semicarbazone de l'amide diéthyl-amide- δ -propionyl-butyrique (1) dont nous disposions.

L'amide cétonique a été d'abord régénérée puis nous l'avons hydratée par l'acide bromhydrique.

Pour régénérer l'amide de sa semicarbazone, nous avons traité 2 gr. 4 de ce dérivé cristallisé par 5 gr. d'acide chlorhydrique concentré dans un bécher chauffé pendant 10 minutes au bain-marie bouillant. On observe d'abord une dissolution complète ; ensuite, par refroidissement le chlorhydrate de semicarbazide se dépose ; on refroidit alors dans la glace pour achever la précipitation. On essore et lave à l'alcool le précipité. La solution alcoolique de lavage est réunie à la solution chlorhydrique et l'on évapore l'alcool et l'acide chlorhydrique dans le vide à 40° . Le résidu est formé d'un liquide qu'on sépare par essorage d'un peu de chlorhydrate de semicarbazide (1 gr.). Ce liquide homogène est alors saturé de sulfate d'ammoniaque. Une couche huileuse apparaît, en même temps qu'un précipité de chlorure d'ammonium. La couche huileuse séparée par essorage est insoluble dans l'éther ; on la reprend par un peu d'eau

1) M. BLAISE et M^{lle} MONTAGNE, *Comptes Rendus*, 180, 1925, p. 1345.

dans laquelle elle se dissout ; une petite quantité de carbonate de potassium suffit pour neutraliser l'acide chlorhydrique, faire apparaître l'amide cétonique et la rendre soluble dans l'éther. On l'extrait donc à plusieurs reprises à l'aide de ce solvant, on sèche sur le carbonate de potassium et on distille. On récupère 1 gr. 5 d'amide bouillant à 163° sous 14 mm.

SAPONIFICATION DE CETTE DIÉTHYL-AMIDE- δ -PROPIONYL-BUTYRIQUE.

On opère selon la méthode indiquée par M. HUAN SHU-YIN (1). La diéthyl-amide mélangée avec 3 ou 4 fois son poids d'acide bromhydrique à 48 % est chauffée à reflux pendant 6 à 7 heures.

La solution acide brune est neutralisée par le carbonate de sodium. On extrait plusieurs fois au chloroforme pour enlever la petite quantité de résine formée.

La solution aqueuse est alors acidifiée par l'acide chlorhydrique, puis saturée par le sulfate d'ammoniaque et extraite à l'éther. La solution étherée, séchée sur le sulfate de sodium, est distillée au bain-marie. On obtient avec un rendement de 70 % l'acide γ -propionyl-butyrique, qui, après cristallisation, fond à 50°. Cet acide a déjà été préparé par MM. BLAISE et MAIRE (2) ainsi que sa semicarbazone et son éther éthylique. La semicarbazone de ce dernier corps n'était pas connue, nous l'avons préparée.

L'acide est d'abord étherifié par la méthode habituelle en présence d'alcool et d'acide sulfurique par chauffage au bain-marie pendant 5 heures. On obtient avec un bon rendement l'éther γ -propionylbutyrique distillant à 116° sous 14 mm.

1) HUAN-SHU-YIN, thèse de doctorat, Paris, 1930, p. 35.

2) BLAISE et MAIRE, *Bull. Soc. Chim.* (4), 3, 425.

On traite une molécule de cet éther par une molécule plus 25 % de chlorhydrate de semicarbazide et la quantité correspondante de carbonate de potassium en solution aqueuse. On ajoute un peu d'alcool pour homogénéiser et on laisse en contact pendant 48 heures ; au bout de ce temps, on laisse évaporer la solution alcoolique. On obtient un produit cristallisé, soluble dans les principaux solvants organiques et qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 181-182°.

Analyse (DUMAS) :

Poids de substance : 0,0709 gr.

Volume d'azote : 22 cmc. 6 à 20°.

Pression lue : 759,1 mms à 17°.

Trouvé N % : 18,16.

Calculé pour $C^{10}H^{19}O^3N^3$; N % : 18,34.

Préparation de l'acide xyloyl-formique.

Nous avons essayé tout d'abord de préparer cet acide ainsi que l'indique CLAUS (1) en abandonnant pendant quelques heures 8 gr. de diméthyl-propiophénone avec une solution de 15 gr. 8 de permanganate de potassium dans 1,5 à 2 litres d'eau. Mais soit en prolongeant le contact, soit en agitant, nous n'avons pas obtenu d'acide xyloyl-formique. Le seul acide formé a été l'acide xyloïque.

La méthode qui nous apparaît la plus simple pour préparer le para-xylyl-glyoxylate d'éthyle consiste à condenser le chlorure d'éthoxalyle avec le paraxylène en présence de chlorure d'aluminium anhydre.

Jusqu'à présent, le chlorure d'éthoxalyle était un produit difficile à obtenir. La méthode de VON RICHTER (2),

1) CLAUS, *B. Soc. Chim.* (2), 46, p. 377 ; *J. Pr.* (2), 43, p. 144 ; B. 18, p. 1859.

2) RICHTER *D. Ch. G.*, 10, 1877, p. 2228.

le procédé d'ANSCHÜTZ (1), amélioré par M. BLAISE (2) puis par BARRÉ (3), la préparation de BERT (4), ne permettaient pas encore de l'obtenir simplement. Nous avons essayé de le préparer comme Otto DIELS et Paul NAWIASKY (5) par action du chlorure de thionyle sur l'éther-acide oxalique. Nous avons préparé le mono-oxalate d'éthyle par la méthode élégante de MM. FOURNEAU et SABETAY (6). On chauffe au bain d'huile vers 130° pendant 6 heures à l'abri de l'humidité 400 gr. d'oxalate d'éthyle fraîchement distillé avec 256 gr. d'acide oxalique *sec* ; un abondant dégagement de gaz carbonique se manifeste, dû à la décomposition partielle du mono-éther formé. On abandonne, on refroidit dans un mélange réfrigérant et l'on essore l'acide oxalique non entré en réaction. On distille sous le meilleur vide possible le liquide essoré en fractionnant soigneusement pour séparer le mono-éther formé du diéther qui n'a pas réagi.

On traite alors l'oxalate acide d'éthyle bouillant à 117° sous 15 mm. par un excès de chlorure de thionyle ; ce réactif a d'abord été purifié par distillation sur de la quinoléine sèche. En laissant le mono-éther oxalique et le chlorure de thionyle en contact à froid pendant 24 heures, on n'observe aucune réaction. Il en est de même quand on chauffe au bain-marie pendant 5 heures à 40°.

En effet, la distillation, d'abord au bain-marie puis sous un très bon vide, permet de retrouver presque intégralement et le chlorure de thionyle et l'acide éthoxalique mis en œuvre. Il est possible qu'une petite quantité

1) ANSCHUTZ, *D. Ch. G.*, t. 19, p. 2158.

2) BLAISE, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 19, p. 12, 1916.

3) BARRÉ *B. S.*, 4, 41, p. 47, 1927.

4) BERT, *Bull. Soc. Chim.* (4) 37, p. 1397 et (4), 41, p. 1165, 1927.

5) DIELS et NAWIASKY, *B.* 37, 1904, p. 3678.

6) FOURNEAU et SABETAY, *B. S.*, 1928, 43, p. 860.

d'acide oxalique, venant d'une décomposition partielle de l'acide éthoxalique à la distillation, ait empêché la formation du chlorure d'éthoxalyle.

On a alors recommencé l'opération en ayant soin d'utiliser à nouveau le *même* chlorure de thionyle récupéré dans l'expérience précédente, mais en chauffant plus énergiquement. DIELS et NAWIASKY (1) indiquent qu'il faut chauffer à l'abri de la lumière le mélange chlorure de thionyle et acide éthoxalique pendant 36 heures au bain-marie bouillant. Nous avons chauffé au bain-marie bouillant, mais sans précaution spéciale, les 93 gr. d'acide éthoxalique avec les 120 gr. de chlorure de thionyle, récupérés l'un et l'autre de l'opération précédente. On contrôle le dégagement gazeux à l'aide d'un barboteur à toluène sec. Après un chauffage de 11 h. 1/2 au bain-marie bouillant, le dégagement gazeux est terminé. On distille alors le produit obtenu et l'on obtient le chlorure d'éthoxalyle avec un rendement de 91 %. DIELS et NAWIASKY avaient observé un rendement de 78 %.

On condense alors ce chlorure d'éthoxalyle sur le paraxylène en présence du chlorure d'aluminium au sein du sulfure de carbone sec comme l'indique BOUVEAULT (2). On obtient le para-xylyl-glyoxylate d'éthyle avec un rendement de 50 %. Ce corps ne fournit pas de semicarbazone mais saponifié par la potasse, il donne l'acide paraxyloyl-formique avec un rendement intégral. Cet acide est soluble dans presque tous les solvants organiques. Nous l'avons fait cristalliser dans un mélange d'éther de pétrole et de sulfure de carbone pur et sec ; il fond alors à 75°.

La semicarbazone de cet acide n'avait pas été préparée. Nous l'avons obtenue en traitant 1 gr. 8 (1 molécule) par 1 gr. 15 de carbonate de potassium (1 molécule) en

1) DIELS et NAWIASKY, B. 37, 1904, p. 3178.

2) BOUVEAULT, Bull. Soc. Chim. France, 15, p. 1017 et 17, p. 940.

solution aqueuse. Le sel de potassium ainsi obtenu est additionné de 1 gr. 8 de chlorhydrate de semicarbazide (1 mol.). Après un contact de 24 heures, on laisse évaporer puis on acidifie. On a un précipité de 2 gr. 2 d'un produit cristallin légèrement jaune fondant à 195°. Le rendement en semicarbazone est donc théorique. La semicarbazone de l'acide xyloyl-formique est soluble à froid dans l'alcool et l'acétone ; insoluble à froid et à chaud, dans l'éther de pétrole, le toluène, le benzène, l'acétate d'éthyle et l'éther ; après une cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool, elle fond à 195° et contient deux molécules d'eau de cristallisation.

Analysé :

Combustion. Poids de substance : 0,1066 gr.

Volume d'azote : 15 cmc. 5 à 19°.

Pression lue : 739,8 mms à 19°.

Trouvé N : 16,10 %.

Calculé pour $C^{11}H^{13}O^3N^3$, $2H^2O$; N : 16,15 %.

Conclusions.

Nous résumerons brièvement les faits observés au cours de notre travail.

La condensation du chlorure éther-adipique avec divers carbures arylés en présence de chlorure d'aluminium est une excellente méthode de préparation d'éthers ε -cétoniques ; elle nous a permis d'obtenir le benzoyl-valérate d'éthyle avec un rendement de 80 %, le paratoluyyl-valérate d'éthyle (à l'exclusion de tout autre isomère) et enfin le para-xyloyl-valérate d'éthyle, tous deux avec un rendement de 75 %.

L'éther benzoyl-valérique, réduit par la méthode de CLEMMENSEN dans des conditions convenables, nous a conduit à un éther ε -phényl-caproïque bouillant bien ; l'acide ε -phényl-caproïque qui lui correspond est homogène et fournit avec un très bon rendement un anilide et un paratoluide cristallisés.

Nous avons pu cycliser facilement les éthers δ -aroyl-valériques en aroyl-cyclopentanones mais, contrairement à ce que MM. BLAISE et KOEHLER ont observé dans la série grasse, l' alcoylation de ces acidyl-cyclopentanones a été assez laborieuse. Néanmoins, en traitant leur dérivé sodé par l'iodure de butyle en présence d'uréthane éthylique agissant comme solvant, nous avons pu obtenir la butyl-benzoyl-cyclopentanone et la butyl-xyloyl-cyclopentanone. Toutefois, cette dernière ne se forme pas seule ; le produit de réaction est un mélange d'environ 65 % de butyl-xyloyl-cyclopentanone et de

35% d'éthers éthyliques qui sont formés vraisemblablement de xyloyl-valérate d'éthyle et de butyl-xyloyl-valérate d'éthyle. L' alcoylation de la xyloyl-cyclopentanone est donc accompagnée d'une ouverture partielle de la chaîne avant et après la butylation.

La butyl-xyloyl-cyclopentanone que nous avons préparée fournit une di-semicarbazone ; avec la butyl-benzoyl-cyclopentanone, la di-semicarbazone produite lors d'un premier essai n'a pu être obtenue par la suite.

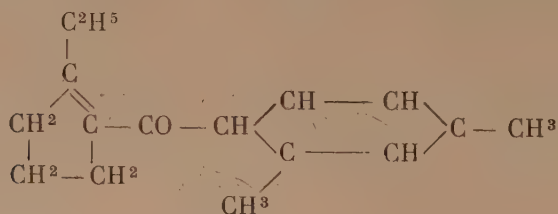
Alors que les acidyl-cyclopentanones s'ouvrent facilement sous l'action des alcalis aqueux en donnant l'acide correspondant, nos alcoyl-aroïl-cyclopentanones ont montré quelque difficulté à se laisser ouvrir. A partir de la butyl-benzoyl-cyclopentanone, nous avons obtenu une masse visqueuse non identifiable ; au contraire la butyl-xyloyl-cyclopentanone, qui s'ouvre partiellement au cours de l'alcoylation, a été transformée aisément en acide cétonique par ébullition avec la potasse alcoolique. Nous avons pu caractériser l'acide δ -butyl- δ -xyloyl-valérique, au moyen de sa semicarbazone, obtenue d'ailleurs avec un faible rendement.

Les condensations magnésiennes que nous avons effectuées sur le para-xyloyl-valérate d'éthyle et sur les para-toluyyl et para-xyloyl-cyclopentanones nous ont fourni des résultats plus satisfaisants.

Le para-xyloyl-valérate d'éthyle donne une réaction parfaitement normale avec le bromure d'éthyl-magnésium et conduit à un glycol bitertiaire. Ce glycol, déshydraté par l'anhydride acétique, nous a fourni un carbure di-éthylénique très résistant à l'oxydation et dont nous avons fixé la constitution probable grâce à une oxydation chromique énergique. Nous avons caractérisé la di-méthyl-propriophénone dans les produits d'oxydation. Elle est accompagnée d'un corps bouillant à 210-215° sous 15 mm. qui paraît correspondre à la dicétone suivante :

L'oxydation permanganique nous a permis d'établir la proportion des deux isomères I et II contenus dans le mélange bouillant à point fixe que nous avons isolé. En tenant compte des deux cétones de dédoublement que donne l'isomère I nous avons constaté que les deux cétones éthyléniques isomères ont été formées en quantités égales. Nous sommes donc amenée à conclure que les 2 carbonyles de la para-toluyyl-cyclopentanone possèdent la même réactivité, vis-à-vis des dérivés organo-magnésiens malgré la dissymétrie de la molécule.

Il en va tout autrement pour la para-xyloyl-2-cyclopentanone-4. Ici le réactif de GRIGNARD ne manifeste aucune émolisation de la molécule, mais un seul carbonyle, celui de la chaîne cyclopentanique est touché par le dérivé organo-magnésien et se transforme en alcool tertiaire. Finalement, l'unique produit de la réaction magnésienne est une cétone éthylénique, provenant de la déshydratation de l'alcool tertiaire initialement formé :



Cette cétone correspond à l'isomère le plus stable (II) obtenu dans la condensation avec la para-toluyyl-cyclopentanone, et n'est aucunement dédoublée à l'hydrolyse.

C'est encore l'oxydation permanganique qui nous a permis d'élucider la nature et la constitution de cette cétone éthylénique, car les réactifs de la fonction cétone : semicarbazide, hydroxylamine, sont sans action sur elle.

Le seul produit neutre obtenu dans l'oxydation de cette cétone éthylénique est une tricétone la para-xylyl-

8-octane-trione 3-7-8 que nous avons caractérisée sous forme de tri et de di-semicarbazones mais que nous n'avons pu régénérer à partir de ces dérivés.

Nous assistons donc, dans le cas de la para-xyloyl-cyclopentanone, à une complète paralysie d'un des carbonyles, paralysie que nous retrouvons dans l'inaptitude que possède la cétone éthylénique de condensation à fournir des dérivés solides caractéristiques.

Cette inertie complète du carbonyle voisin du noyau paraxylène provient évidemment, d'un empêchement stérique dû à l'influence du groupe méthyle fixé en ortho.

Si nous comparons les résultats que nous avons obtenus avec ceux de KOHLER et ERICHSON, nous constatons qu'avec nos acidyl-cyclopentanones, nous n'avons pu transformer en fonction alcool tertiaire qu'un seul des deux carbonyles de la molécule β dicétonique ; il en a été de même dans tous les cas pour les β -dicétones symétriques, arylées ou non sur le groupe méthylénique central, étudiées par les auteurs américains.

Ajoutons, en terminant, que nous avons été amenée pour réaliser la synthèse de l'acide para-xyloyl-formique nécessaire à une identification à reprendre la préparation du chlorure d'éthoxalyle. On sait que la préparation fort délicate de ce corps a donné lieu à de nombreux travaux. Nous avons constaté, comme DIELS et NAWIASKY, que la réaction du chlorure de thionyle sur l'acide éthoxalique se fait seulement à la température du bain-marie bouillant. Mais tandis que DIELS obtint un rendement de 78 % par un chauffage de 40 heures à l'abri de l'air et de la lumière, nous avons atteint le rendement de 92 % en chlorure d'éthoxalyle, après 11 h. 1/2 de chauffage sans précautions spéciales, à condition d'utiliser un chlorure de thionyle et un acide éthoxalique, récupérés d'un essai négatif réalisé à 40°.

Au cours de notre travail, nous avons préparé les composés suivants qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été signalés :

- 1° Le δ -para-toluyyl-valérate d'éthyle.
- 2° Acide δ -para-toluyyl-valérique.
- 3° Sa semicarbazone.
- 4° Son oxime.
- 5° Le δ -para-xyloyl-valérate d'éthyle.
- 6° Acide δ -para-xyloyl-valérique.
- 7° Sa semicarbazone.
- 8° Son oxime.
- 9° L'anilide de l'acide ε -phényl-caproïque.
- 10° Son paratoluide.
- 11° La para-toluyyl 2-cyclopentanone 1.
- 12° Sa di-semicarbazone.
- 13° Son pyrazol.
- 14° Son sel de cuivre.
- 15° Son sel de magnésium.
- 16° La para-xyloyl-2-cyclopentanone 1.
- 17° Sa di-semicarbazone.
- 18° Son pyrazol.
- 19° Son sel de cuivre.
- 20° Son sel de magnésium.
- 21° La butyl-2-cyclopentanone-1.
- 22° Sa semicarbazone.
- 23° La 2-2-butyl-benzoyl-cyclopentanone 1.
- 24° Sa di-semicarbazone.
- 25° La 2-2-butyl-para-xyloyl-cyclopentanone 1.
- 26° Sa di-semicarbazone.
- 27° La semicarbazone de l'acide δ -butyl- δ -para-xyloyl-valérique.
- 28° Le para-xylyl-3-éthyl-8-décane-diol 3-8.
- 29° Son di-phényl-uréthane.
- 30° Le carbure C²⁰H³⁰.
- 31° La para-xylyl-1-octane-dione 1-6.

32° Le toluyl 2-éthyl 1-cyclopentène 1 et son isomère la para-tolyl-propylidène-cyclopentanone provenant de la condensation du bromure d'éthyl-magnésium sur la para-tolyl-2-cyclopentanone-1.

33° Le para-xyloyl 2-éthyl 1-cyclopentène 1 venant de la condensation du bromure d'éthyl-magnésium sur la para-xyloyl 2-cyclopentanone-1.

34° La tri-semicarbazone de la para-xylyl-8-octanetrione 3-7-8.

35° La semicarbazone de l'acide para-xyloyl-formique.

36° La semicarbazone de l'éther γ -propionyl-butrique.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Dispersion rotatoire des mélanges

Vu et approuvé :

Paris, le 8 janvier 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

